

# **In situ Charakterisierung von Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)  
von der Fakultät für Chemieingenieurwesen der  
Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Monika Brust  
aus Colima, Col. Mexiko

Tag des Kolloquiums:	20. Dezember 1999
Referent:	Prof. Dr. H.-G. Lintz
Korreferent:	Prof. G. Schaub

## **Dank**

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1995 bis 1999 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz für die Überlassung des Themas. Seine Bereitschaft zur Diskussion, seine konstruktive Kritik sowie seine wohlwollende Unterstützung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Georg Schaub danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Bei Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki bedanke ich mich für die Ermöglichung der Fertigstellung dieser Arbeit.

Danken möchte ich auch Herrn Dr.-Ing. Thomas Turek für die wertvollen Anregungen und seine tatkräftige Unterstützung.

Mein Dank gilt ebenfalls den Herren Dipl.-Ing. Alexander Schulz und Dipl.-Ing. Alexander Schmittinger, die in Rahmen ihrer Seminar- bzw. Diplomarbeit wichtige Beiträge geliefert haben.

Allen Mitarbeitern am Institut für Chemische Verfahrenstechnik danke ich für die Unterstützung und die freundschaftliche Zusammenarbeit, insbesondere meinen Kollegen Herrn Dipl.-Ing. Jan H. Schlander und Herrn Dipl.-Ing. Markus Kögel, sowie den Herren Dr.-Ing. Simon Zühlke und Dr.-Ing. Andre Quast.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Problemstellung.....</b>	<b>5</b>
<b>2 Literaturübersicht .....</b>	<b>8</b>
2.1 Der Katalysator .....	8
2.2 Kinetische Untersuchungen.....	12
<b>3 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>16</b>
3.1 Sauerstoffaktivität in oxidischen Katalysatoren .....	16
3.2 Festkörperelektrolytpotentiometrie .....	22
<b>4 Experimentelles Vorgehen.....</b>	<b>30</b>
4.1 Herstellung der Aktivkomponente.....	30
4.2 Präparation der Festkörperelektrolytzelle und der Schalenkontakte .....	31
4.2.1 Charakterisierung der Katalysatoren .....	33
4.3 Versuchsanlage und Reaktor.....	40
4.4 Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung .....	45
<b>5 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>50</b>
5.1 Der Katalysator K7 .....	51
5.2 Einfluß des Vanadiumoxidgehalts .....	65
5.3 Einfluß von Dotierungen.....	73
5.3.1 Alkalimetalldotierungen.....	74
5.3.2 Edle Dotierungen .....	80
5.4 Vergleich mit dem SCR-Katalysator .....	87
5.5 VPO-Katalysatoren.....	95
5.6 Fazit .....	102
<b>6 Zusammenfassung .....</b>	<b>103</b>
<b>7 Anhang.....</b>	<b>106</b>
7.1 Berechnung der Phasengrenzaktivitäten .....	106
7.2 Gradientenfreiheit des rückvermischten Systems .....	107
7.3 Abschätzung von Stofftransporteinflüssen.....	109
7.3.1 Einfluß des äußeren Stofftransportes .....	110
7.3.2 Einfluß des inneren Stofftransportes .....	118
7.4 Temperaturprogramme bei der Katalysatorpräparation.....	121
7.5 Gasanalyse.....	122
<b>8 Symbolverzeichnis .....</b>	<b>126</b>

---

<b>9 Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>128</b>
<b>10 Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>130</b>
<b>11 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>131</b>

## 1 Einleitung und Problemstellung

Katalysatoren bestimmen bei der Mehrzahl der großtechnischen Verfahren nicht nur die Reaktorleistung sondern auch die Betriebsbedingungen und die Selektivität bezüglich des gewünschten Produktes.

Ein fester Katalysator ist definitionsgemäß ein offenes System, das mit der umgebenden Gasphase Materie austauscht und so deren Zusammensetzung ändert. Im stationären Zustand bleiben die Masse und die elementare Zusammensetzung des festen Katalysators unverändert /1/. Der Zustand des Katalysators selbst, seine Phasenzusammensetzung und sein Oxidationszustand, resultiert jedoch aus der Kinetik der am Katalysator ablaufenden Reaktionen. Er kann bei Änderung der Betriebsbedingungen, z.B. bei anderer Zusammensetzung der Gasphase, variieren.

Der Ort der chemischen Reaktion, die aktive Oberfläche des Katalysators, ist dem Beobachter unter Reaktionsbedingungen im allgemeinen nicht zugänglich. Dabei bestimmt gerade ihr Zustand die beobachtete katalytische Aktivität und Selektivität. Die Wirkungsweise eines Katalysators läßt sich demzufolge nicht direkt aus Aktivitäts- und Selektivitätsparametern, die aus der formalen Kinetik erhalten werden, ermitteln. Hierzu ist vielmehr eine zusätzliche Charakterisierung des Katalysators unter Betriebsbedingungen (in situ) notwendig. Schlögl /2/ definiert ein in situ Experiment als Untersuchung einer Katalysatoreigenschaft in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern bei gleichzeitiger Beobachtung der Reaktionskinetik (Aktivität, Selektivität) unter Bedingungen, die denen in der Praxis ähneln.

Es gibt jedoch nur sehr wenige Untersuchungsmethoden, mit denen es möglich ist, Katalysatoren unter realen Reaktionsbedingungen zu charakterisieren. Die klassischen Methoden der Oberflächenphysik sind vielfach beschränkt auf die idealisierten Bedingungen im Hochvakuum. Die Ergebnisse, die bei solchen Experimenten erhalten werden, sind daher nur selten auf reale Bedingungen übertragbar, bei denen der Systemdruck im allgemeinen größer als der Umgebungsdruck ist.

Eine in situ Methode zur Untersuchung einer Katalysatoreigenschaft auch in diesem Druckbereich hat Wagner bereits 1970 vorgeschlagen /3/. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung der Sauerstoffaktivität in einem oxidischen Katalysator im stationären Zustand mit Hilfe der sogenannten Festkörperelektrolytpotentiometrie. Diese elektrochemische Methode basiert auf der Anwendung eines festen sauerstoffionenleitenden Elektrolyten als

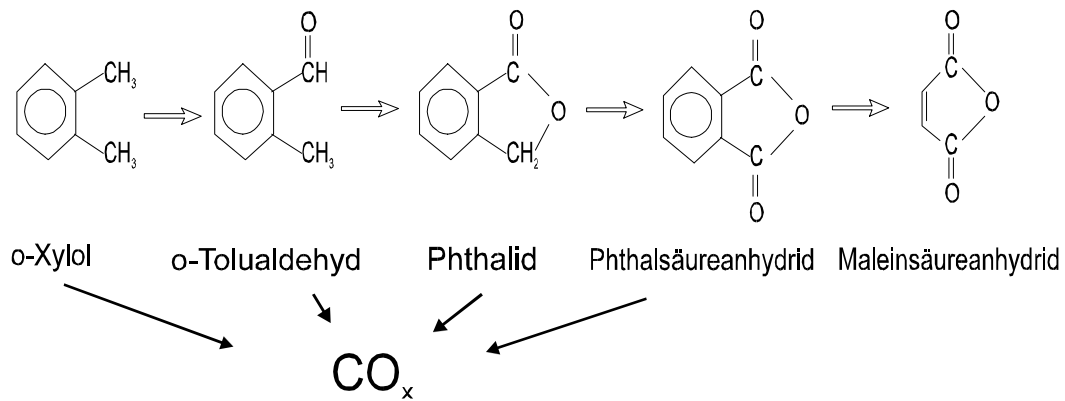
zentralem Element einer galvanischen Festkörperkette. Als Meßgröße wird die Potentialdifferenz zwischen einer referenzseitigen Elektrode und einer meßseitigen Elektrode, die gleichzeitig die katalytisch aktive Oberfläche bildet, abgegriffen. Der so ermittelten Potentialdifferenz kann eine Sauerstoffaktivität zugeordnet werden, die den Oxidationszustand des Katalysators unter Betriebsbedingungen charakterisiert /4/. Durch simultane elektrochemische und kinetische Messungen ist es somit möglich, den Oxidationszustand und die katalytische Aktivität an derartigen Kontakten in situ zu bestimmen und Wechselwirkungen aufzuzeigen.

Die grundsätzliche Anwendbarkeit der Festkörperelektrolytpotentiometrie zur Bestimmung des Oxidationszustandes im Falle oxidischer Katalysatoren konnte Hildenbrand /5/ zeigen. Er untersuchte die Oxidation von Propen an Kupferoxid-Katalysatoren. Propen reagiert zu Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Acrolein und Wasser. Dabei findet die Acroleinbildung ausschließlich an  $\text{Cu}_2\text{O}$  statt, während die Totaloxidation durch  $\text{CuO}$  als aktive Phase begünstigt wird. Die Verteilung der Produkte liefert somit einen direkten Hinweis auf die Phasenzusammensetzung des Festkörpers. Hildenbrand fand, daß der durch die potentiometrischen Messungen bestimmte Oxidationszustand mit dem durch die Produktverteilung angezeigten übereinstimmte.

Brück /6/ untersuchte mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden durch Ammoniak an Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren und konnte zeigen, daß die katalytische Aktivität des Katalysatorsystems abhängig von dem Oxidationszustand des Vanadiums ist. Die Katalysatoren wiesen die höchsten Werte der katalytischen Aktivität auf, wenn das Vanadium in der Oxidationsstufe  $\text{V}^{5+}$  vorlag. Auch Estenfelder /7/ wendete die Festkörperelektrolytpotentiometrie erfolgreich an, um die partielle Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an oxidischen Katalysatoren in einem Zapfstellenreaktor zu untersuchen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es, die Methode der Festkörperelektrolytpotentiometrie bei der partiellen Oxidation von o-Xylol ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ) zu Phthalsäureanhydrid ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ ) an Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung anzuwenden und simultane potentiometrische und kinetische Messungen durchzuführen.

Die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (PSA) läuft über mehrere Zwischenprodukte ab. PSA kann zu Maleinsäureanhydrid (MSA) weiterreagieren und alle organischen Komponenten können zu CO und CO<sub>2</sub> weiteroxidiert werden. Darüber hinaus können andere Nebenprodukte entstehen.



Aufgrund dieser großen Zahl an Zwischen- und Nebenprodukten ist bei der Herstellung von PSA neben einem hohen Umsatz von o-Xylol eine hohe Selektivität zu PSA erforderlich.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe von simultanen kinetischen und potentiometrischen Messungen festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen der Sauerstoffaktivität, als Maß für den Oxidationszustand des Katalysators, und der Kinetik der Umsetzung von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid besteht, und ob es dann möglich ist, Aussagen über die Wirkungsweise des Katalysators bei dieser Reaktion zu machen. Dabei sollte die Frage geklärt werden, ob durch die Zusammensetzung des Katalysators, (Vanadiumoxidgehalt, Zusatz von Promotoren) der Oxidationszustand des Vanadiums im Katalysator beeinflusst wird.

## 2 Literaturübersicht

Phthalsäureanhydrid (PSA) ist ein wichtiges organisches Zwischenprodukt zur Herstellung von Phthalatweichmachern, Alkyd- und Polyesterharzen, Phthalocyaninfarbstoffen und zahlreichen Feinchemikalien. Früher wurde PSA fast ausschließlich aus Naphthalin ( $C_{10}H_8$ ) auf Basis von Steinkohleteer hergestellt. Die Verknappung und Verteuerung des Naphthalins aufgrund des stetig steigenden Bedarfes an Phthalsäureanhydrid führte aber dazu, daß etwa seit 1960 die industrielle Produktion auf o-Xylol umgestellt wurde, das aus dem Reformieren und Cracken von Erdöl in ausreichender Menge zur Verfügung steht /8/.

Die Oxidation von o-Xylol zu PSA wird heute fast ausschließlich in Rohrbündelreaktoren durchgeführt. Als Katalysatoren werden kugel- oder ringförmige Träger mit einer Schicht aus Titanoxid, Vanadiumoxid und Promotoren eingesetzt. Der Vanadiumoxidgehalt variiert zwischen 2 und 15 Gew.%, der von Titanoxid zwischen 60 und 98 Gew.%. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 360 und 380°C werden PSA-Ausbeuten von bis zu 80 mol% erreicht

### 2.1 Der Katalysator

Untersuchungen mit verschiedenen Katalysatorträgern,  $V_2O_5$  auf  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  oder  $TiO_2$ , zeigen, daß das  $V_2O_5/TiO_2$ -System die vergleichsweise höchste Aktivität und Selektivität für die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA aufweist /9//10//11/.

In der Natur kommt Titanoxid in drei verschiedenen Kristallmodifikationen vor. Die hervorragenden katalytischen Eigenschaften bei der partiellen Oxidation von o-Xylol sind aber auf die Anatas-Modifikation begrenzt /12//13/. Am besten geeignet ist Anatas hoher Reinheit mit einer spezifischen Oberfläche von ca.  $10\text{ m}^2/\text{g}$ .

Für Laboruntersuchungen wurden Katalysatoren sowohl durch Imprägnierung und Fällung /14//15//16//17/, als auch durch aufwendigere Verfahren wie der chemischen Reaktion in der Flüssig-Phase zwischen vanadiumhaltigen Substanzen und den OH-Gruppen auf der  $TiO_2$ -Oberfläche /18//19//20/, Vanadium-Adsorption durch Ionenaustausch in wässriger Lösung /21//22/ oder Mischen der zwei festen Oxid-Phasen mit nachfolgender Temperaturbehandlung



/13//23//24/ hergestellt. Cavani et al. /16/ haben gefunden, daß die Morphologie, Struktur und kinetischen Eigenschaften des Katalysators von der Herstellungsmethode stark beeinflußt werden. Nach Saleh et al. /25/ liegt die optimale Kalzinierungstemperatur zwischen 350°C und 550°C. Bei niedrigeren Temperaturen liegt ein Teil des Vanadiums noch nicht als Oxid vor. Bei höheren Temperaturen geschieht die Umwandlung des  $\text{TiO}_2$  in die Rutil-Modifikation, wobei die Umwandlung durch das Vorhandensein des  $\text{V}_2\text{O}_5$  bei niedrigeren Temperaturen stattfindet als beim reinen Titanoxid. Rutil ist weder aktiv noch selektiv für die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Cole et al. /26/ überein, nach deren Untersuchung die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil bei 600°C bis 700°C stattfindet. Del Arco et al. /27/ untersuchten auch den Effekt der Kalzinierungstemperatur auf die Struktur des Katalysators und fanden heraus, daß in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Aktivierungs- und Deaktivierungsvorgänge stattfinden, die die Gesamtzahl der Aktivzentren festlegen.

Zur Erklärung der hervorragenden Eigenschaften des Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysators für die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA gibt es verschiedene Ansätze. Manche Autoren /28//29//30//31/ erklären dies mit der leichten Oxidier- und Reduzierbarkeit des  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Wainwright und Hoffman /9/ vermuten, daß das  $\text{TiO}_2$  (Anatas) entweder selbst Sauerstoff liefert oder die Diffusion des Sauerstoffs durch das Gitter und damit die Reoxidation der reduzierten Aktivzentren des Katalysators beschleunigen kann. Haber et al. /10/ meinen, daß die Oberfläche des  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysators im Vergleich zu anderen ( $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ) eine höhere Sauerstoffkapazität hat. Der Sauerstoff kann von der Oberfläche leicht abgespalten werden. Gleichzeitig kann die Oberfläche durch einen effizienten Mechanismus reoxidiert werden.

Mit verschiedenen Methoden haben Wachs et al. /14/ mehrere durch Imprägnierung hergestellte  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren untersucht. Es wurde gefunden, daß  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristalle und nichtkristalline Vanadiumoxide auf der Anatas-Oberfläche vorhanden sind, wobei die letzteren aktiv und selektiv für die Oxidation von o-Xylol zu PSA sind. Die Autoren verwendeten den Begriff Monoschicht (Monolayer), um die V-Spezies zu bezeichnen, die eine unmittelbare Wechselwirkung mit der Anatas-Oberfläche haben. Man kann die zur Bildung einer Monoschicht nötige Menge an Vanadiumoxid aus dem Flächenbedarf einer  $\text{VO}_{2,5}$ -Einheit ( $0,105 \text{ nm}^2$ ) berechnen. Es ergeben sich ca. 0,145 Gew.% pro Quadratmeter der spezifischen

Oberfläche des Titandioxids. Wird also Anatas mit einer spezifischen Oberfläche von  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  verwendet, sollte ein Vanadiumoxidgehalt von 1,5 Gew.% für die Ausbildung der theoretischen Monoschicht ausreichen. Eine empirische Definition der Monoschicht mit 0,1 Gew.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  pro Quadratmeter spezifische Oberfläche wurde von Bond /20/ abgeleitet. Cavani et al. /16/ untersuchten unterschiedlich präparierte Katalysatoren und gaben an, daß es neben den  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristallen noch drei V-Spezies gibt, von denen je eine  $\text{V}^{5+}$  und  $\text{V}^{4+}$ -Spezies starke und eine  $\text{V}^{5+}$ -Spezies schwache Wechselwirkung mit der Anatas-Oberfläche habe. Diese V-Spezies haben unterschiedliche Funktionen bezüglich der Aktivität und Selektivität des Katalysators und ihre Verteilung wird von der Herstellungsmethode beeinflusst. Gasior et al. /13/ haben eine Zunahme der Aktivität und Selektivität des Katalysators mit der Zeit bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA beobachtet. Der Katalysator war durch Mischung der zwei Oxide entstanden. Dieses Ergebnis wurde mit einem Ausbreitungsprozeß von  $\text{V}_2\text{O}_5$  auf der Anatas-Oberfläche zur Bildung einer dünnen Schicht erklärt.

Aufgrund der Untersuchungen der Katalysatoroberfläche wurden Modelle für die Struktur des  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysators vorgeschlagen. Wachs et al. /14/ meinen, daß zuerst eine Monoschicht von Vanadiumoxid auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche gebildet wird. Wenn der auf die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche bezogene V-Gehalt eine Monoschicht-Bedeckung überschreitet, entstehen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristalle. Einige Autoren /32//33/ haben aber auch dann noch unbedeckte  $\text{TiO}_2$ -Oberflächenbereiche gefunden, wenn die auf die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche bezogene V-Menge einer Monoschicht entspricht. Bond et al. /20/ haben aufgrund ihrer Ergebnisse das Modell von Wachs et al. /14/ modifiziert und Vanadiumoxidsäulen aufgeführt. Die Vanadiumoxidsäulen werden auf einer begrenzten Katalysatoroberfläche aus mehreren Vanadiumoxid-Schichten gebildet. Sie können schon vor der vollständigen Bildung der Monoschicht entstehen. Cavani et al. /16/ haben ein Modell aus  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristallen und Monoschicht vorgeschlagen, wobei die Monoschicht aus drei V-Spezies besteht. Grzybowska-Swierkosz /34/ schlägt auf der Basis von verschiedenen Untersuchungen von diversen Autoren die folgende schematische Darstellung der Vanadiumoxid-Spezies auf der Anatas-Oberfläche in Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt vor:

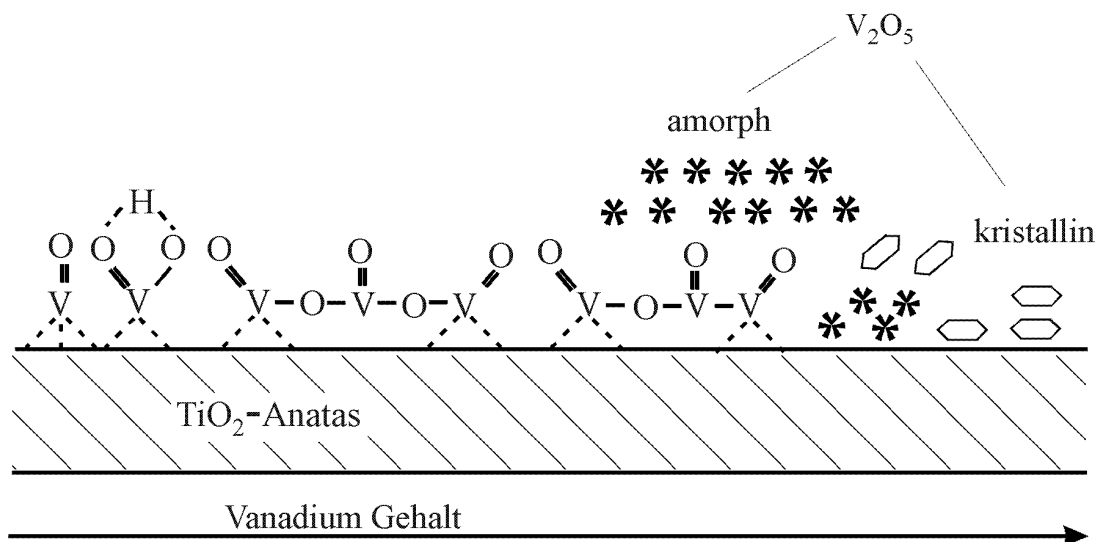


Abb. 2-1: Verschiedene Vanadiumoxid-Spezies auf Titanoxid nach /34/

Der Einfluß des V/Ti-Verhältnisses auf die kinetischen Eigenschaften des Katalysators wurde von Vanhove und Blanchard /35/ und Wachs et al. /14/ untersucht. Das Ergebnis zeigt, daß die Gesamtselektivität bezüglich der C<sub>8</sub>-Komponenten bei U gegen null /35/ und U von 60% /14/ bis zu einem Mengenverhältnis von V/Ti = 0,06 zunimmt. Gasior et al. /12/ stellten dagegen fest, daß die Gesamtselektivität bezüglich der C<sub>8</sub>-Komponenten bei 623 K für Vanadiumoxidgehalte zwischen 1,2-20 mol% relativ unverändert bleibt. Für höhere Vanadiumoxidgehalte nimmt diese ab.

Da die meisten Autoren sich darüber einig sind, daß die Aktivzentren sich in der Monoschicht befinden, geben sie als optimalen Vanadiumoxidgehalt den Wert an, der zur vollständigen Ausbildung dieser Monoschicht führt. Der Gehalt kann je nach Präparationsmethode leicht variieren. Die industriellen Katalysatoren enthalten meistens eine größere Menge an Vanadiumoxid, wahrscheinlich um die Monoschicht bei Bedarf zu "reparieren" /36/.

Oxide oder Salze verschiedener Elemente wie zum Beispiel Nb, Sb, P, K, Na, Cs, Rb, Mo, werden normalerweise in geringen Mengen der Aktivkomponente zugefügt. Dadurch soll die Ausbeute an PSA auf Kosten der weiteroxidierten Produkte wie CO, CO<sub>2</sub> und MSA und der Zwischenprodukte wie Phthalid und o-Tolualdehyd erhöht werden.

Kalium soll die Selektivität bezüglich der Bildung von PSA verbessern, während Molybdän die Anatas-Modifikation stabilisieren /37/ sowie die Katalysatoraktivität und die Selektivität zu PSA erhöhen soll. Antimon soll die thermische Stabilität des Katalysators verbessern /38/.

Trotz der vielfachen Verwendung in industriellen Katalysatoren und einer Menge von Laboruntersuchungen gibt es keine direkten Beweise zur Wirkungsweise der Dotierungen. Bond /36/ behauptet allerdings, daß meistens nur eine geringe Verbesserung der katalytischen Eigenschaften erreicht wird.

## 2.2 Kinetische Untersuchungen

Kinetische Untersuchungen wurden sowohl in Systemen mit verteilten Parametern (Festbettreaktoren) /14//19//29//39//40//41/ als auch in rückvermischten Systemen /40//41//42/ durchgeführt. Aufgrund experimenteller Ergebnisse bei verschiedenen Bedingungen (Reaktortyp, Katalysatorzusammensetzung, Reaktionstemperatur und Umsatzbereich) wurden in der Literatur unterschiedliche Reaktionsnetze vorgeschlagen. In Abb. 2-2 ist ein allgemeines Reaktionsnetz angegeben. Die unterschiedlichen Vorschläge sind in Tab. 2-1 zusammengefaßt, in der die von den einzelnen Autoren berücksichtigten Reaktionspfade angegeben werden.

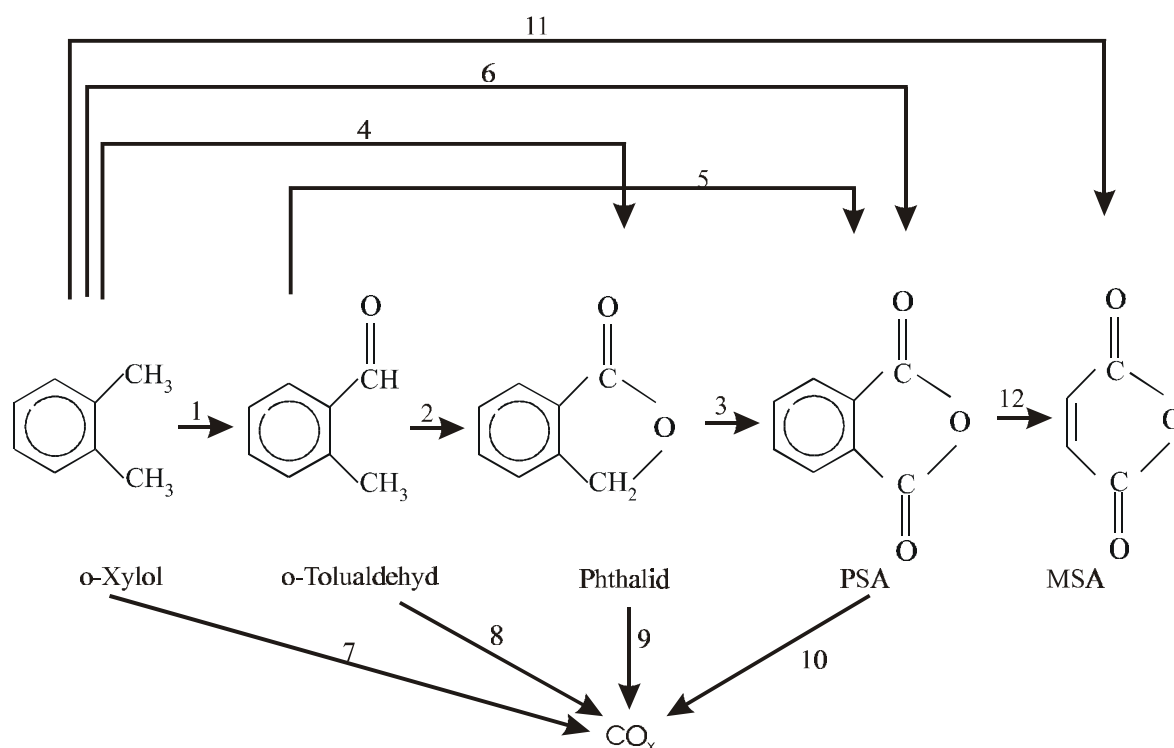


Abb. 2-2: Reaktionsnetz für die Oxidation von o-Xylol an V/Ti-Katalysatoren

Literatur	Reaktionspfad											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Herten & Froment /39/	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Calderbank et al. /43/	x	x	x			x	x			x		
Boag et al. /42/	x	x		x	x	x	x	x				
Boreskov et al. /17/	x	x	x	x		x	x			x	x	x
Wainwright & Hoffman /9/	x	x	x				x	x				
Saleh et al. /25/	x	x	x		x		x			x		x
Nobbenhuis et al. /41/	x	x	x		x		x	x	x	x		x
Vanhove & Blanchard /35/	x	x	x		x		x	x	x	x		
Li /44/	x	x	x			x	x	x	x	x		

Tab. 2-1: In der Literatur vorgeschlagene Reaktionsnetze

Zur Beschreibung des Reaktionsablaufs an der Katalysatoroberfläche wurde häufig das Redox-Modell von Mars-van-Krevelen /45/ benutzt /9//29//16/. Nach dem Redox-Modell bewirkt Gittersauerstoff aus dem Katalysator die selektive Oxidation. Wainwright und Hoffman /9/ haben versucht, dies experimentell nachzuweisen, indem sie ein Gemisch aus o-Xylol und Stickstoff über den vorher oxidierten Katalysator leiteten. Bei diesem Experiment wurden Produkte der partiellen Oxidation in hoher Selektivität erhalten, was das Redox-Modell stützt. Bei der Untersuchung des Reaktionsnetzes und des Reaktionsmechanismus wurden verschiedene Methoden eingesetzt. Calderbank /46/ oxidierte verschiedene Zwischenprodukte, um die einzelnen Reaktionspfade festzustellen. Hughes und Adams /47/ untersuchten die Oxidation von PSA und stellten fest, daß der Umsatz von PSA und die Ausbeute von CO und CO<sub>2</sub> mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck zunehmen. Vanhove und Blanchard /35/ haben Isotopenmarkierung und Van Hengstum et al. /48/ in Situ-Infrarotspektroskopie bei der Untersuchung zum Reaktionsmechanismus verwendet. Die Reaktionspfade, die Nobbenhuis et al. /41/ vorschlagen, ergeben sich aus einer Studie, bei der ein integral und ein differential betriebener Reaktor benutzt wurden.

Ebenso wurde der Einfluß der o-Xylolkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktverteilung untersucht. Calderbank /46/ stellte fest, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit von o-Xylol mit zunehmender o-Xylolkonzentration über ein Maximum verläuft. Die Ergebnisse von Boag et al. /42/ zeigen, daß der Umsatz von o-Xylol bei fester Temperatur und Verweilzeit mit zunehmender o-Xylolkonzentration abnimmt. Bond und König /19/ haben ebenfalls diese Abhängigkeit gefunden. Außerdem stellten diese Autoren fest, daß die Produktverteilung unabhängig von der o-Xylolkonzentration und damit nur eine Funktion des Umsatzes von o-Xylol war.

Kopinke et al. /49/ benutzten eine instationäre Methode (TAP, Temporal Analysis of Products), um die partielle Oxidation von o-Xylol an einem kommerziellen  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysator zu untersuchen. Die Ergebnisse stützen das Redox-Modell. Bei den niedrigen Drücken, die für diese Untersuchungen notwendig sind, konnte keine direkte Beteiligung des Gasphasensauerstoffs festgestellt werden. Der Gasphasensauerstoff wird lediglich zur schnellen Rückbildung einer reaktiven Sauerstoffoberflächenspezies benutzt. Die kinetische Modellierung dieser Puls-Experimente /50/ ist aber nicht geeignet, um das Reaktionsgeschehen unter industriellen Bedingungen zu beschreiben.

Papageorgiou et al. /51/ untersuchten die Reaktion in einem isothermen Festbettreaktor. Sie stellten fest, daß die Selektivitäten zu einigen Produkten der partiellen Oxidation von o-Xylol stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängig sind. Die Autoren entwickelten ein Modell, das diese Abhängigkeiten beschreiben kann, indem sie reduzierte und oxidierte Plätze auf der Katalysator-Oberfläche in Betracht zogen. Es gelang ihnen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. In einer nachfolgenden Arbeit /52/ stellten sie auf der Basis des obigen Modells und drei verschiedenen Reaktorsystemen eine Simulation zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für industrielle Anwendungen vor.

Das Redox-Modell, welches bei hohen o-Xylol-Konzentrationen eine Reaktionsgeschwindigkeit nullter Ordnung bezüglich o-Xylol annimmt, kann den Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen o-Xylol-Konzentrationen nicht beschreiben /46/. Mongkhonsi und Kerschenbaum /53/ schlagen daher ein Redox-Modell vor, das die Deaktivierung des Katalysators unter industriellen Bedingungen, das heißt hohen o-Xylol-Konzentrationen, berücksichtigt. Das Modell zeigt eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Bei der Oxidation von o-Xylol wurden Teerprodukte gefunden. Wainwright und Hoffman /9/ berichteten, daß  $V_2O_5/SiO_2$ -Katalysatoren in Vergleich zu anderen Katalysatoren mehr Teerprodukte erzeugen. Das Ergebnis von Saleh und Wachs /25/ zeigt, daß Teerprodukte an  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren bei kleinen Umsätzen und niedrigen Temperaturen ( $<330^\circ C$ ) entstehen. Bond und König /19/ haben festgestellt, daß eine kohlenstoffhaltige Oberflächenablagerung in diesem Temperaturbereich vorhanden ist und durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks vermindert werden kann. Diese Ablagerungen können unter bestimmten Reaktionsbedingungen das Reaktionsgeschehen stark beeinflussen, weil sie zur Desaktivierung des Katalysators /54//55//56/ führen können. Die Existenz dieser Ablagerungen führte Mongkhonsi und Kershenbaum zu ihrem kinetischen Modell. Die Oxidation dieser Ablagerungen bewirkt verstärkt die Bildung von  $CO_2$ . Dias et al. /57/ haben sich eingehend mit dem Thema befaßt. Sie stellten fest, daß die Adsorption von o-Xylol zu den Ablagerungen führt. Beschaffenheit und Menge hängen nicht nur von den Reaktionsbedingungen, sondern auch von der Art der Katalysatoroberfläche ab. Diese Ergebnisse fließen auch in die mathematische Modellierung und Analyse des Reaktionsnetzes mit ein, die sie in einer nachfolgenden Arbeit /58/ behandeln.

### 3 Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Sauerstoffaktivität in oxidischen Katalysatoren

In Fall von heterogen katalysierten Sauerstoffübertragungsreaktionen wird der Oxidationsgrad des katalytisch wirksamen Festkörpers, d. h. sein Sauerstoffgehalt, durch die Geschwindigkeiten von Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffabgabe bestimmt. In einem offenen, gleichgewichtsfernen System können sich Phasenzusammensetzungen und Strukturen ausbilden, die in Abwesenheit der Reaktanten nicht möglich wären /59/. Zur Charakterisierung des Oxidationszustandes des Festkörpers im stationären, aber gleichgewichtsfernen Zustand, hat Wagner die Bestimmung der Sauerstoffaktivität im Festkörper vorgeschlagen /3/.

Die Sauerstoffaktivität ist dann eindeutig festgelegt, wenn sich der Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden Gasphase befindet. So kann mit Hilfe des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase  $p_{O_2}$  die Sauerstoffaktivität  $a_O^2$  wie folgt definiert werden /4/:

$$a_O^2 \equiv p_{O_2} \quad (3.1)$$

Diese Form der Definitionsgleichung orientiert sich an der von Wagner /3/ gewählten Konvention, die Aktivitäten von atomaren Spezies anzugeben. Im Gleichgewicht müssen aber die chemischen Potentiale und bei Wahl des gleichen Bezugszustandes auch die Aktivitäten aller im und am Festkörper vorliegenden Sauerstoffspezies gleich sein.

Wenn an dem katalytisch aktiven Festkörper eine Sauerstoffübertragungsreaktion abläuft, wird das Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoff in der Gasphase und dem Sauerstoff am Festkörper gestört. Gemäß Gleichung (3.2) entfernt der Sauerstoffakzeptor A den am Festkörper gebundenen Sauerstoff O(s) unter Bildung des Reaktionsproduktes AO. Durch Sorption und Dissoziation von Gasphasensauerstoff nach Gleichung (3.3) wird der am Festkörper gebundene Sauerstoff nachgeliefert.





Die Sauerstoffaktivität, die sich im offenen System im stationären Zustand einstellt, wird durch die Geschwindigkeit beider Teilreaktionen festgelegt. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 3-1 schematisch dargestellt. Eingezeichnet sind die Teilgeschwindigkeiten der Sauerstoffaufnahme ( $r_+$ ) und der Sauerstoffabgabe ( $r_-$ ).

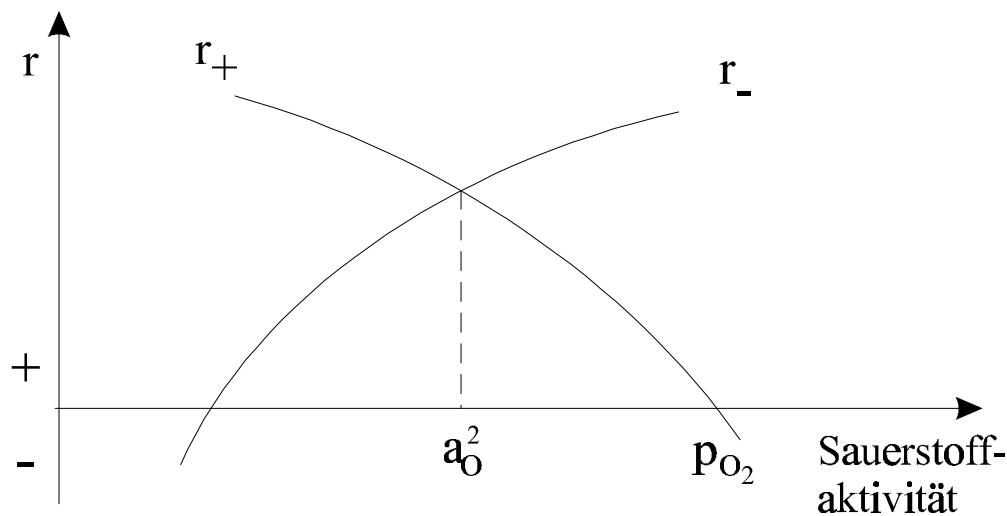


Abb. 3-1: Schematischer Verlauf von Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit ( $r_+$ ) und Sauerstoffabgabegeschwindigkeit ( $r_-$ ) als Funktion der Sauerstoffaktivität im Festkörper

Die Geschwindigkeiten beider Teilreaktionen hängen bei gegebener Temperatur von den Konzentrationen der Reaktanten in der Gasphase und von der Sauerstoffaktivität im Festkörper ab. Dabei wird  $r_-$  prinzipiell mit steigender Sauerstoffaktivität zunehmen, weil das Sauerstoffangebot für den Akzeptor ansteigt. Umgekehrt wird  $r_+$  mit steigender Sauerstoffaktivität abnehmen, weil das treibende Gefälle zwischen Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase und Sauerstoffaktivität im Festkörper kleiner wird. Im stationären Zustand sind die Geschwindigkeiten der Teilschritte gleich groß. Die stationär stabile Sauerstoffaktivität  $a_O^2$  im Festkörper ist somit festgelegt. Dieser Wert der Sauerstoffaktivität liegt zwischen zwei Grenzwerten, die durch die Schnittpunkte von  $r_+$  und  $r_-$  mit der Abszisse gegeben sind. Der Schnittpunkt von  $r_+$  mit der x-Achse zeigt den Wert der Sauerstoffaktivität an, der sich entweder in Abwesenheit des Akzeptors oder bei Einstellung eines vorgelagerten Sauerstoffadsorptionsgleichgewichts, hervorgerufen durch verschwindende katalytische

Aktivität des Festkörpers bezüglich der Reaktion, ergibt. Im ersten Fall kann sich das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff in der Gasphase und Sauerstoff im Festkörper einstellen. Im Fall des vorgelagerten Sauerstoffadsorptionsgleichgewichts entspricht die Sauerstoffaktivität gerade dem Wert des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase. Der Schnittpunkt von  $r$  mit der  $x$ -Achse stellt den unteren Grenzwert der Sauerstoffaktivität dar. Dieser Wert ist durch das Gleichgewicht im Akzeptorsystem  $A/AO/O_2$  gegeben und kann bei bekannten konstanten Partialdrücken von  $A$  und  $AO$  aus thermodynamischen Daten berechnet werden.

Häufig werden Metalloxide als Katalysatoren bei der Sauerstoffübertragung verwendet, bei denen im System Metall/Sauerstoff mehrere feste Phasen auftreten können. Die Thermodynamik legt den Bereich der Sauerstoffaktivität fest, in dem eine solche Festkörperphase stabil vorliegt. Die Sauerstoffaktivität, bei der zwei Phasen thermodynamisch stabil koexistieren, wird im folgenden als Phasengrenzaktivität  $a_O^{*2}$  bezeichnet /6/. Die Phasengrenzaktivität entspricht dem sogenannten Sauerstoffzersetzungsdruck  $p_{O_2}^*$  der sauerstoffreichen Phase:

$$a_O^{*2} = p_{O_2}^* \quad (3.4)$$

Die Phasengrenzaktivität  $a_O^{*2}$  bzw. der Sauerstoffzersetzungsdruck  $p_{O_2}^*$  kann mit Hilfe thermodynamischer Daten für eine vorgegebene Temperatur berechnet werden. Die Berechnung dieser Größe wird in Kapitel 7.1 für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Vanadiumoxide explizit angegeben.

Beispielhaft soll in Anlehnung an Wagner /4/ der Phasenübergang von einem Metall zu seinem Metalloxid betrachtet werden:



Allerdings gelten diese Überlegungen auch für Übergänge zwischen verschiedenen oxidischen Phasen wie  $Cu_2O/CuO$  /5/ oder  $V_2O_4/V_2O_5$  (vgl. S.106 ff).

Falls keine kinetische Hemmung der Phasenumwandlung vorliegt, gibt der Wert der Sauerstoffaktivität  $a_O^2$  die Festkörperphase an, die sich unter den eingestellten

Reaktionsbedingungen ausbildet. Für Werte von  $a_{\text{O}}^2 < a_{\text{O}}^{*2}$  ist die Me-Phase stabil, während im umgekehrten Fall die MeO-Phase stabil ist.

In Abb. 3-2 ist der Zusammenhang zwischen der Sauerstoffaktivität im Festkörper und dem Sauerstoffpartialdruck schematisch dargestellt.

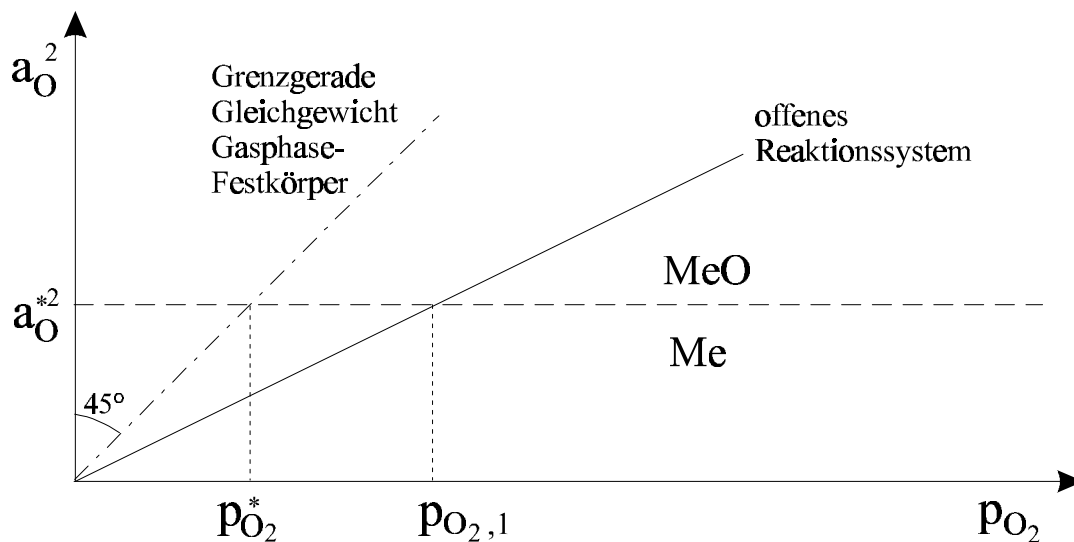


Abb. 3-2: Schematischer Verlauf der Sauerstoffaktivität im Festkörper als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase

Die gestrichelte Winkelhalbierende ( $45^\circ$ ) stellt den Zusammenhang zwischen  $a_{\text{O}}^2$  und  $p_{\text{O}_2}$  nach Gleichung (3.1) dar, d.h. im Falle des Gleichgewichts zwischen Sauerstoff in der Gasphase und im Festkörper. Die durchgezogene Gerade gibt den Zusammenhang zwischen  $a_{\text{O}}^2$  und  $p_{\text{O}_2}$  im Falle eines offenen Reaktionssystems an. In diesem Fall ist der Verlauf flacher, da der zu oxidierende Reaktant als Sauerstoffs Senke wirkt. Die Steigung dieser Geraden ist abhängig von der Kinetik der Sauerstoffübertragung und kann somit nicht a priori vorausberechnet werden. So bestimmt letztlich die Sauerstoffübertragungsgeschwindigkeit, bei welchem Gasphasensauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2,1}$  die Phasengrenzaktivität  $a_{\text{O}}^{*2}$  über- bzw. unterschritten wird und welche Phase unter den Reaktionsbedingungen stabil vorliegt. Im Sauerstoffpartialdruckbereich  $p_{\text{O}_2}^* < p_{\text{O}_2} < p_{\text{O}_2,1}$  kann sich somit unter Reaktionsbedingungen eine andere Festkörperphase einstellen (Me) als im Falle des Gleichgewichts zwischen Sauerstoff in der Gasphase und im Festkörper.

Nach Wagner /4/ ist aber nicht zu erwarten, daß an beiden Phasen (Me, MeO) die gleiche Abhängigkeit der Sauerstoffübertragungsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase besteht. Damit ergibt sich für beide Phasen ein unterschiedlicher Zusammenhang zwischen  $a_O^2$  und  $p_{O_2}$ . Die in Abb. 3-2 dargestellte stetige Änderung der Sauerstoffaktivität bei Überschreiten der Phasengrenzaktivität ist demnach unwahrscheinlich, da diese eine von der Phasenzusammensetzung unabhängige Reaktionskinetik voraussetzt. Es ist nach Wagners Überlegungen /4/ vielmehr damit zu rechnen, daß eine unterschiedliche Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität von  $p_{O_2}$  an Me und MeO bei sonst konstant gehaltenen Einflußgrößen ( $T$ ,  $p_A$ ,  $p_{AO}$ ) besteht. Dies bedeutet, daß die Phasengrenzaktivität am Me und am MeO bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken erreicht wird. Somit sind prinzipiell zwei Fälle zu unterscheiden.

Im ersten Fall, der in Abb. 3-3 dargestellt ist, ist die Sauerstoffsinke am Metall stärker als am Oxid. Dies führt dazu, daß die Umwandlung  $Me \rightarrow MeO$  bei einem höheren Sauerstoffpartialdruck ( $p_{O_{2,2}}$ ) als die Reduktion  $MeO \rightarrow Me$  ( $p_{O_{2,1}}$ ) stattfindet. Bei der Phasenumwandlung kommt es so zu einer unstetigen Änderung des Verlaufes der Sauerstoffaktivität als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks.

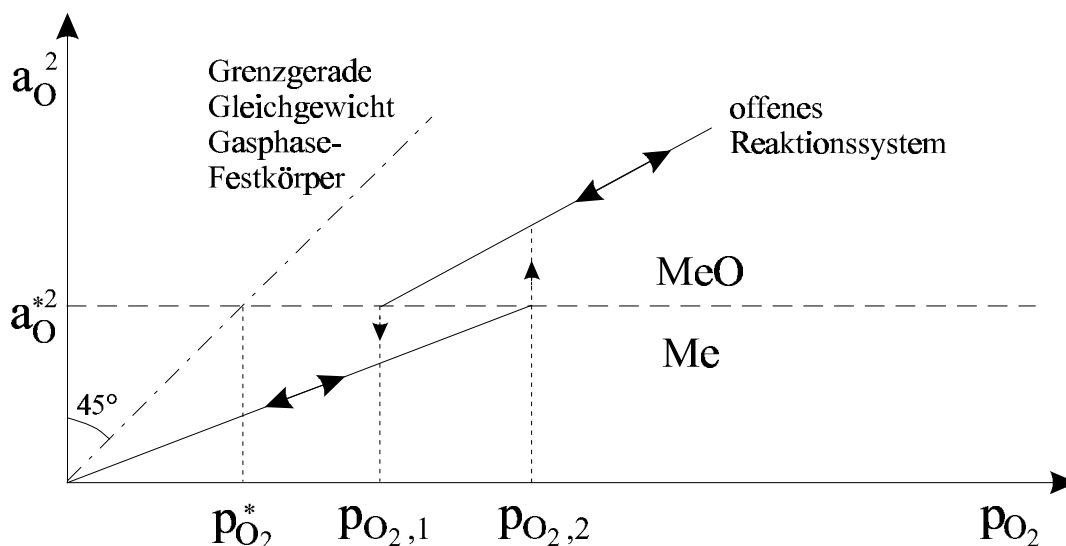


Abb. 3-3: Schematischer Verlauf der Sauerstoffaktivität im Festkörper als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase (Hysteresis)

Im Bereich  $p_{O_2,1} < p_{O_2} < p_{O_2,2}$  ist jede der beiden Phasen als solche thermodynamisch stabil. Welche der beiden Phasen in diesem Zwischenbereich vorliegt, hängt von der Vorgeschichte ab, d.h. ob der Sauerstoffpartialdruck ausgehend von einem hohen Wert erniedrigt wird, oder ob dieser ausgehend von einem niedrigen Wert erhöht wird. Demnach können nach Wagner /4/ in einem solchen Fall Hysteresen der Reaktionsgeschwindigkeit bei sequentiell erhöhten bzw. erniedrigten Sauerstoffdrücken erwartet werden.

Im zweiten Fall, der in Abb. 3-4 dargestellt ist, findet die Umwandlung  $Me \rightarrow MeO$  ( $p_{O_2,1}$ ) bei einem niedrigeren Sauerstoffpartialdruck als die Reduktion  $MeO \rightarrow Me$  ( $p_{O_2,2}$ ) statt.

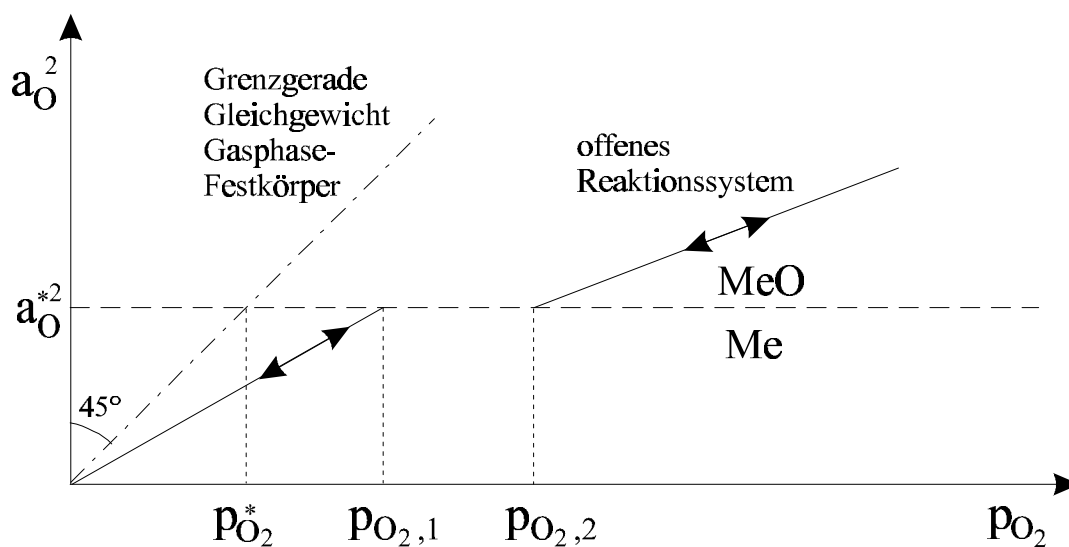


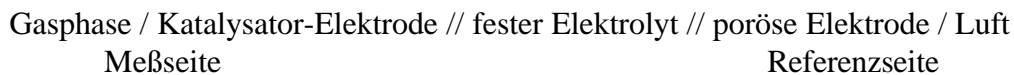
Abb. 3-4: Schematischer Verlauf der Sauerstoffaktivität im Festkörper als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase (Stabilitätslücke)

Im Bereich  $p_{O_2,1} < p_{O_2} < p_{O_2,2}$  ist keine der beiden Phasen als solche thermodynamisch stabil. Für das Systemverhalten in diesem Sauerstoffpartialdruckbereich gibt Wagner /4/ zwei Möglichkeiten an. Zum einen ist denkbar, daß bei ausreichend starker kinetischer Hemmung der Phasenumwandlungsreaktionen im Festkörper eine der beiden Phasen metastabil existieren kann. Auch in diesem Falle ist die Vorgeschichte entscheidend dafür, welche Phase innerhalb der Stabilitätslücke ausgebildet ist. Somit können auch hier Hysteresereerscheinungen bezüglich der Festkörperzusammensetzung auftreten. Als zweite Möglichkeit für das Systemverhalten innerhalb der Stabilitätslücke gibt Wagner /4/ die Bildung einer Mosaikstruktur an. Hierbei liegen die beiden Phasen räumlich getrennt nebeneinander vor.

Zur experimentellen Untersuchung dieser Phänomene ist es notwendig, die Sauerstoffaktivität im katalytisch aktiven Festkörper durch Messung zugänglich zu machen. Wagner /4/ schlägt dazu die Methode der Festkörperelektrolytpotentiometrie vor. Diese Methode, die es ermöglicht, die Sauerstoffaktivität oxidischer Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen zu bestimmen, wird im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

### 3.2 Festkörperelektrolytpotentiometrie

Die Festkörperelektrolytpotentiometrie beruht auf der Anwendung eines festen Elektrolyten, der eine meßseitige und eine referenzseitige Elektrode ionenleitend miteinander verbindet und gleichzeitig gasdicht voneinander trennt. Nach Wagner /3/ kann mit einer solchen Anordnung der Oxidationszustand eines oxidischen Katalysators unter den Betriebsbedingungen potentiometrisch bestimmt werden. Der Katalysator bildet dabei die meßseitige Elektrode einer galvanischen Festkörperkette der Form:



Als fester Elektrolyt wird im vorliegenden Fall Zirkondioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) verwendet, das mit 8,5 Gew.% Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) dotiert ist. Durch diese Dotierung wird die Sauerstoffionenleitung des Elektrolyten ermöglicht, da als Folge der unterschiedlichen Wertigkeit der Kationen die Elektroneutralität des Gitters durch Fehlstellen im Anionengitter aufrecht erhalten wird. Über diese Fehlstellen können Sauerstoffionen transportiert werden /60/. Wie aus Abb. 3-5 zu entnehmen ist, gewährleistet dieses Material in einem weiten Druck- und Temperaturbereich reine Sauerstoffionenleitung.

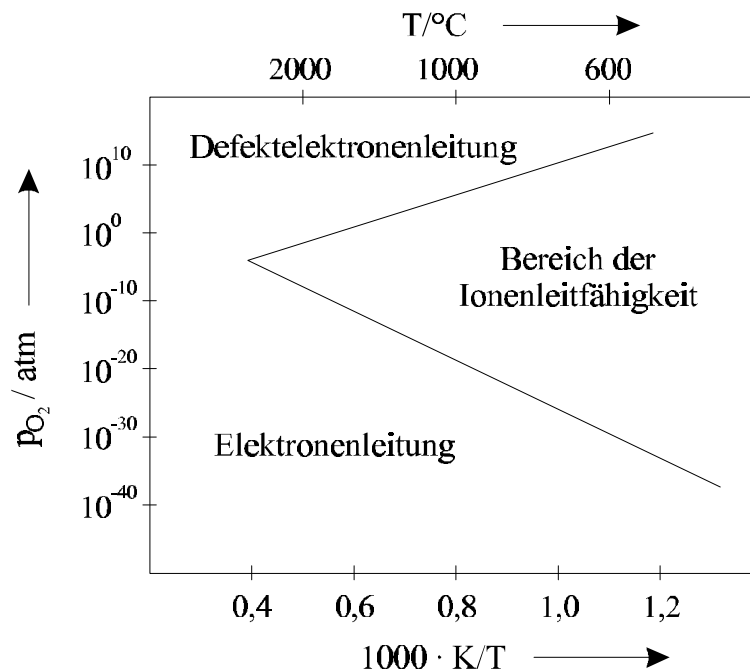


Abb. 3-5: Gebiete der Hauptladungsträger in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dotiertem ZrO<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase /60/

Die Dotierung erfüllt aber noch einen zweiten, für die Anwendung genauso wichtigen Zweck. In Abhängigkeit von der Temperatur kann reines Zirkondioxid in drei stabilen Modifikationen vorliegen: bei Temperaturen bis ca. 1170°C in der monoklinen Form, im Temperaturbereich zwischen 1170°C und 2370°C in der tetragonal-flächenzentrierten Form und darüber in der kubisch-flächenzentrierten Form. Durch Zugabe von 8,5 Gew.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelingt es, das ZrO<sub>2</sub> in der kubisch-flächenzentrierten Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur zu stabilisieren. So können Phasenumwandlungen, die den Sinterwerkstoff zermürben, unterdrückt werden.

Der schematische Aufbau der verwendeten Festkörperelektrolytzelle mit beidseitiger Stickstoff-Sauerstoffspülung ist in Abb. 3-6 dargestellt.

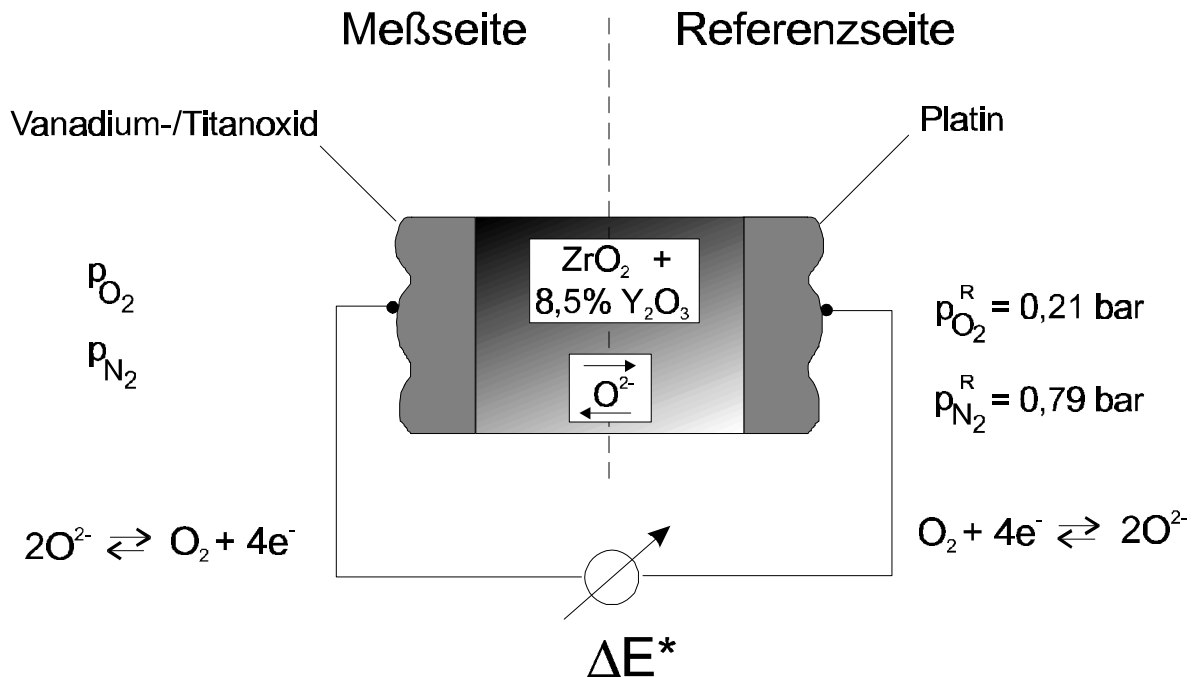


Abb. 3-6: Schematischer Aufbau einer Festkörperelektrolytzelle

Die Elektrode der Referenzseite besteht aus porösem Platin, während die Meßseite aus dem Vanadium/Titandioxid-Katalysator gefertigt ist. Die beiden Elektroden sind durch den Elektrolyten gasdicht voneinander getrennt und über ein hochohmiges Voltmeter leitend miteinander verbunden.

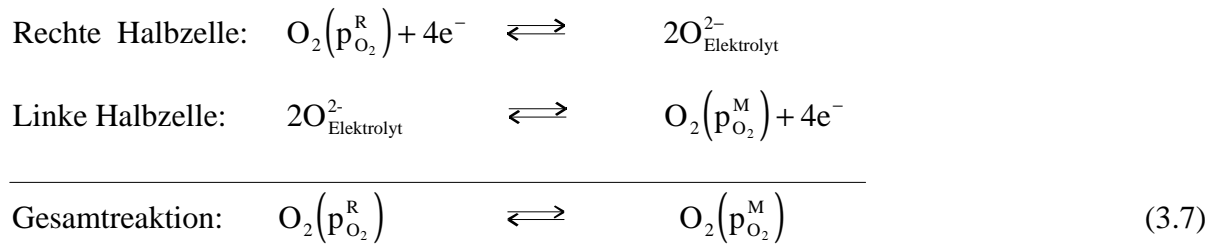
Für den in Abb. 3-6 dargestellten Fall, daß beide Elektroden mit einer Sauerstoff/Stickstoff-Gasmischung gespült werden, kann sich in diesem System Gleichgewicht einstellen. An beiden Elektroden stellt sich eine Sauerstoffaktivität ein, die dem Sauerstoffpartialdruck im Kontakt mit der jeweiligen Elektrode entspricht. Sind die Sauerstoffpartialdrücke auf den beiden Seiten der Zelle unterschiedlich, wird sich eine von Null verschiedene Potentialdifferenz zwischen den Elektroden einstellen. Die an den Elektroden ablaufende potentialbestimmende Reaktion kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Ort dieser potentialbestimmenden Reaktion ist jeweils die Dreiphasengrenzlinie Gasphase/Elektrode/Elektrolyt.



Der Zusammenhang zwischen den Sauerstoffpartialdrücken und der Gleichgewichtspotentialdifferenz  $\Delta E^*$ , die häufig auch als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet wird, kann aus einfachen thermodynamischen Überlegungen abgeleitet werden. Unter Berücksichtigung der Vorzeichenkonvention in der Elektrochemie /61/ läßt sich die Gesamtzellreaktion wie folgt aus den beiden Halbzellenreaktionen zusammensetzen.



Die molare freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}G$  für die Gesamtreaktion ist definiert als die Differenz der chemischen Potentiale des Sauerstoffs auf beiden Seiten der Zelle.

$$\Delta_{\text{R}}G = \mu_{\text{O}_2}^{\text{M}} - \mu_{\text{O}_2}^{\text{R}} \quad (3.8)$$

$$= \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{M}}}{p_{\text{O}_2}^{\circ}} \right) - \left( \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{R}}}{p_{\text{O}_2}^{\circ}} \right) \right) \quad (3.9)$$

$$= R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{M}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{R}}} \right) \quad (3.10)$$

mit  $\Delta_{\text{R}}G$  : molare freie Reaktionsenthalpie;  $[\Delta_{\text{R}}G] = \text{J/mol}$

$\mu_{\text{O}_2}^{\circ}$  : chemisches Potential von  $\text{O}_2$  bei  $p = 1013 \text{ mbar}$ ;  $[\mu_{\text{O}_2}^{\circ}] = \text{J/mol}$

$p_{\text{O}_2}$  : Sauerstoffpartialdruck auf der Meß-, Referenzseite;  $[p_{\text{O}_2}] = \text{bar}$

M, R : Meßseite, Referenzseite

Die freie Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion entspricht der elektrischen Arbeit, die in einer vollständig reversibel arbeitenden elektrochemischen Zelle gewonnen werden kann. Die elektrische Arbeit kann als Produkt von Ladung und Potentialdifferenz dargestellt werden, so daß im Falle des Gleichgewichts (Zelle im stromlosen Zustand) folgender Zusammenhang gilt:

$$\Delta_R G = - z \cdot F \cdot \Delta E^* \quad (3.11)$$

mit  $z$  : Zahl der bei der Elektrodenreaktion übertragenen Elektronen;  $[z] = 1$

$F$  : Faradaykonstante;  $F = 96486 \text{ (A}\cdot\text{s)/mol}$

$\Delta E^*$  : Gleichgewichtspotentialdifferenz;  $[\Delta E^*] = \text{V}$

Dabei entspricht das Produkt ( $z \cdot F$ ) der Menge der pro mol Formelumsatz der Halbzellenreaktionen übertragenen Elementarladungen (hier  $z = 4$ ). Damit folgt unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der potentialbestimmenden Reaktion (3.6) aus den Gleichungen (3.10) und (3.11) die als Nernstgleichung bekannte Beziehung:

$$\Delta E^* = - \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{M}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{R}}} \right) \quad (3.12)$$

Durch Anwendung dieser Gleichung kann nun bei gegebener Temperatur und bekanntem Sauerstoffpartialdruck auf der Referenzseite aus der gemessenen Potentialdifferenz der Sauerstoffpartialdruck auf der Meßseite bestimmt werden.

Für die technische Anwendung als Sauerstoffsensor sind die Elektroden der Zelle bevorzugt aus Platin gefertigt, da diese die potentialbestimmende Reaktion besonders gut katalysieren und damit zu kleinen Zeitkonstanten bei der Gleichgewichtseinstellung führen. Aus thermodynamischer Sicht ist das Elektrodenmaterial nicht von Bedeutung.

Voraussetzungen für die Anwendung dieser elektrochemischen Zellen als Sauerstoffsensoren sind jedoch:

- Sämtliche an den Elektroden ablaufenden Elementarprozesse (elektrochemische Reaktionen, Adsorption) sind im Gleichgewicht
- Die Leitfähigkeit des Elektrolyten beruht ausschließlich auf Sauerstoffionenleitung
- Die potentialbestimmende Reaktion ist eindeutig durch die Reaktionsgleichung (3.4) beschrieben

Bei den genannten Elementarprozessen, insbesondere bei der potentialbestimmenden Reaktion und der Sauerstoffionenleitung im Elektrolyten, handelt sich um aktivierte Prozesse, deren Geschwindigkeit im allgemeinen exponentiell von der Temperatur abhängt. Daher ist die Verwendung solcher elektrochemischer Festkörperketten zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken erst oberhalb einer unteren Grenztemperatur möglich (vgl. Kapitel 4.2.1.) Unterhalb dieser Temperaturgrenze kommt es aufgrund kinetischer Hemmung der Gleichgewichtseinstellung zu Polarisationserscheinungen an den Elektroden. Dies hat zur Folge, daß die zwischen den Elektroden gemessene Potentialdifferenz von dem durch die Nernstgleichung vorgegebenen Wert abweicht. In der Literatur wird als Ursache für die Polarisationserscheinungen häufig die unzureichende Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion verantwortlich gemacht /62//63/. In den Arbeiten von Oerter /64/ und Brück /6/ konnte zweifelsfrei gezeigt werden, daß unter Reaktionsbedingungen auch Messungen bei deutlich tieferen Temperaturen als der unteren Grenztemperatur (gemessen im Gleichgewicht) durchgeführt werden können, da die Geschwindigkeit der potentialbestimmenden Reaktion bei Anwesenheit reagierender Spezies an der Elektrode signifikant erhöht wird.

Wird die meßseitige Elektrode der elektrochemischen Zelle nun einem reaktionsfähigen Gemisch ausgesetzt, so kann sie als Katalysator fungieren. Aufgrund der ablaufenden Reaktionen kann sich im offenen System kein Gleichgewicht mehr zwischen dem Sauerstoff in der Gasphase und dem Sauerstoff im oxidischen Katalysator einstellen. Der Oxidationszustand des Katalysators ist dann wie zuvor gezeigt durch die Geschwindigkeiten der an ihm ablaufenden Reaktionen bestimmt. Nach wie vor kann aber an der in Abb. 3-7 schematisch gezeigten Meßanordnung eine Potentialdifferenz gemessen werden.

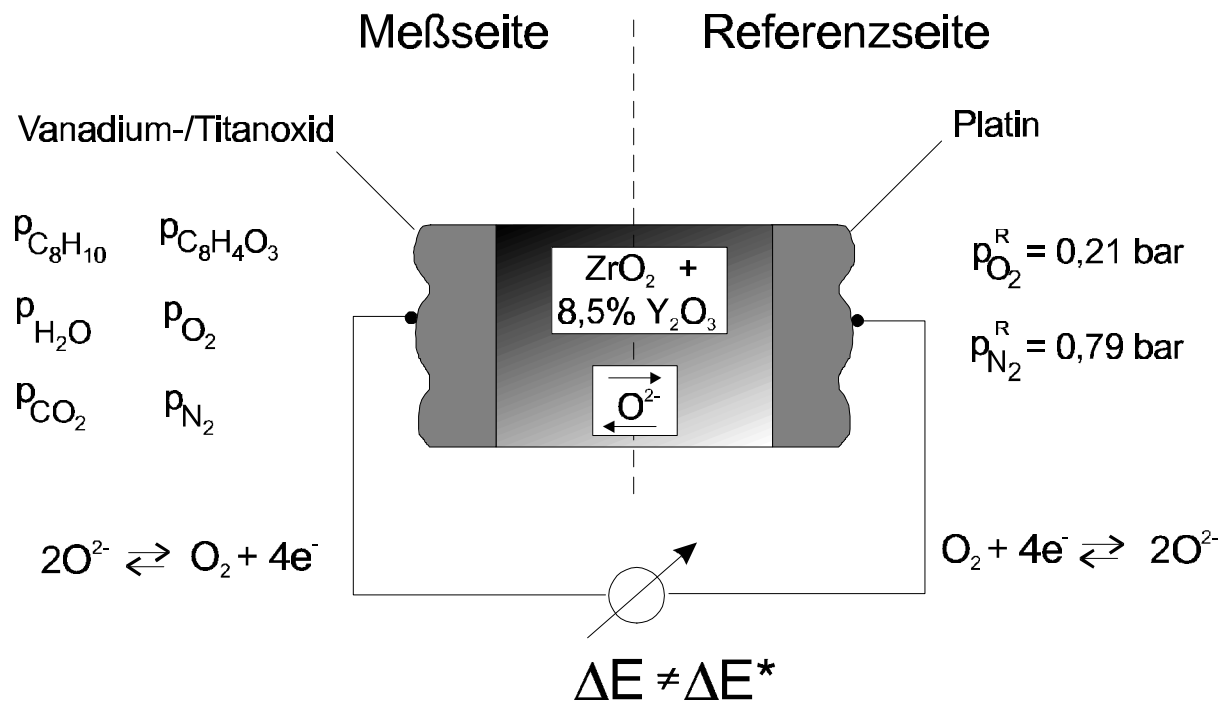


Abb. 3-7: Schematischer Aufbau der Festkörperelektrolytzelle im Betriebszustand

Durch die formale Anwendung der Nernst-Gleichung auf das Ungleichgewichtssystem im stationären Zustand kann dann eine Meßvorschrift zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität in einem oxidischen Katalysator im Betriebszustand angegeben werden:

$$\Delta E = -\frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2}^{\text{R}}} \right) \quad (3.13)$$

Die Sauerstoffaktivität  $a_{\text{O}}^2$  wird also durch die Beziehung (3.13) operationell definiert. Sie kann unter den Voraussetzungen, daß die potentialbestimmende Reaktion weiterhin durch die Reduktion von Sauerstoff angegeben werden kann und daß an der Elektrodenoberfläche auch unter Reaktionsbedingungen keine Gradienten der Reaktantenkonzentrationen in der adsorbierten Schicht auftreten, unmittelbar zur Charakterisierung des Oxidationszustands des festen Katalysators unter Betriebsbedingungen herangezogen werden. Durch Vergleich der im offenen System bestimmten Sauerstoffaktivität mit Phasengrenzaktivitäten, die aus thermodynamischen Daten berechnet werden, können Aussagen gemacht werden, welche Phasenzusammensetzung im oxidischen Katalysator unter den Bedingungen der Reaktion stabil ist.

Die Methode der Festkörperelektrolytpotentiometrie erlaubt es also prinzipiell, den Oxidationszustand des Katalysators in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der reagierenden Gasphase *in situ* zu beobachten. Bei gleichzeitiger Durchführung kinetischer Messungen können so mögliche Zusammenhänge zwischen dem Oxidationszustand und den intrinsischen Katalysatoreigenschaften erkannt werden.

## 4 Experimentelles Vorgehen

### 4.1 Herstellung der Aktivkomponente

Die Herstellung der Vanadium/Titanoxid-Aktivkomponenten erfolgt nach einem Verfahren, welches Saleh et al. /25/ beschreiben. Dabei wird Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ , Fluka AG) in destilliertem Wasser, das mit Oxalsäure ( $C_2H_2O_4$ , Merck) zur Erhöhung der Löslichkeit versetzt wurde, gelöst. Die Oxalsäure wird in einem Molverhältnis ( $n_{C_2H_2O_4} / n_{V_2O_5}$ ) von 4 zugegeben. Dieser Lösung fügt man Titandioxidpulver der Modifikation Anatas ( $TiO_2$ , Riedel-de Haen) bei. Die nun milchig blauen Suspension wird mit Hilfe eines Magnetrührers gleichzeitig gerührt und auf  $80^\circ C$  geheizt. Dabei verdampft die Flüssigkeit. Die zähflüssige, türkisfarbene Paste wird anschließend im Trockenschrank bei  $65^\circ C$  über Nacht getrocknet und danach in einem Achatmörser gemahlen.

Für die Untersuchung der Katalysatoren mit verschiedenen Vanadiumoxidgehalten wurden die Ausgangsmengen an Vanadiumoxid und Titanoxid so gewählt, daß die Aktivkomponenten zwischen 1 Gew.% und 20 Gew.% Vanadiumoxid enthielten. Der jeweilige Gewichtsanteil an Vanadiumoxid in der Aktivkomponente wird durch die Bezeichnung angegeben. So beträgt der Vanadiumoxidanteil der Aktivkomponente AK7 7 Gew.%  $V_2O_5$ .

Zur Charakterisierung der Aktivkomponenten wird die durch Stickstoffadsorption bei 77 K volumetrisch bestimmte BET-Oberfläche (Micromeritics ASAG 2010) herangezogen. In der folgenden Tabelle sind die BET-Oberflächen der bei  $450^\circ C$  kalzinierten Aktivkomponenten mit verschiedenen Vanadiumoxidanteilen und zwei von Brück /6/ im Rahmen seiner Untersuchung der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit  $NH_3$  hergestellten Aktivkomponenten aufgeführt. Diese SCR-Aktivkomponenten enthalten 20 Gew.%  $V_2O_5$  und wurden nach einer von Turek /65/ entwickelten Präparationsvorschrift hergestellt. SCR2 bezeichnet die Aktivkomponente, die bei  $450^\circ C$ , wie bei der Präparation der Elektrolytzelle, kalziniert wurde. SCR1 wurde zusätzlich bei  $550^\circ C$  während einer Stunde kalziniert.

Aktivkomponente	AK1	AK2	AK5	AK7	AK10	AK15	AK20	SCR1	SCR2
$F_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	9,9	8,9	9,6	9,8	11,3	11,5	11,4	7,7	36,4

Tab. 4-1: BET-Oberflächen der kalzinierten Aktivkomponenten (alle kalziniert bei 450°C, SCR1 zusätzlich bei 550°C)

## 4.2 Präparation der Festkörperelektrolytzelle und der Schalenkontakte

Ziel der Präparation der Festkörperelektrolytzelle ist es, eine meßseitige Beschichtung mit einer Vanadiumoxid/Titanoxid-Elektrode und eine referenzseitige Beschichtung mit einer Platinelektrode zu erhalten. Als Elektrolyt (Friatec AG Typ FZY) werden kreisförmige mit 8,5 Gew.% Yttriumoxid dotierte Zirkondioxidscheiben mit einem Durchmesser von 27 mm und einer Dicke von 2 mm verwendet. Die aufgetragenen Elektroden müssen folgende Bedingungen erfüllen:

- Elektronische Eigenleitung
- Poröse Struktur und damit eine große Ausdehnung der Dreiphasengrenzlinie
- Dünne Schichtdicken bei der katalytisch wirksamen Elektrode zur Vermeidung von Stofftransporteffekten.
- Ausreichende mechanische Festigkeit und eine gute Haftung auf der Elektrolytscheibe. Dazu ist es vorteilhaft, die Oberfläche des Elektrolyten vor der Präparation der Elektroden aufzurauen. Da, wie später in Kapitel 4.3 beschrieben, die äußeren Kreisringflächen des Elektrolyten als Dichtflächen benötigt werden, darf die Oberflächenrauheit nur in den Bereichen des Elektrolyten erzeugt werden, in denen die Elektroden aufgebracht werden sollen. Hierzu wird eine von Oerter entwickelte Vorgehensweise angewandt [64]. Nach dem Schleifen und Polieren wird die Festkörperelektrolytscheibe zunächst in kochendem Königswasser und anschließend mit destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Die äußere Kreisringfläche wird mit einer Kunststoffolie beklebt. Auf die freie Elektrolytfläche werden einige Tropfen einer zuvor hergestellten wässrigen Suspension gegeben, die feine Partikel von yttriumstabilisiertem Zirkondioxid enthält, und mit einem Glasstab gleichmäßig verteilt. Um die gute Benetzung der Scheibe mit der Suspension zu erreichen, enthält diese neben 70 Gew.% entmineralisiertem Wasser und 23,5 Gew.% Zirkondioxid (Magnesium Electron Ltd., SCY 8) noch 6,5 Gew.% eines nichtionischen Netzmittels (BASF AG, Lutensol LF711). Nach dem Trocknen wird die Folie vorsichtig entfernt. Während der

anschließenden Temperaturbehandlung in einem Hochtemperaturofen (2h, 1550°C) werden die Zirkondioxidpartikel auf die Zirkondioxidscheibe aufgesintert

Die Referenzelektrode wird präpariert, indem eine käufliche Platinpaste (Demetron M8014), bei der feine Platinpartikel in einer viskosen Polymerpaste suspendiert sind, gleichmäßig auf die rauhe zentrische Kreisfläche des Elektrolyten verteilt wird. In dieser Schicht wird ein 6 mm langer Platindraht mit einem Durchmesser von 0,1 mm (W. C. Heraeus GmbH) fixiert, der als Potentialabgriff dient. Bei der anschließenden, in Kapitel 7.4 aufgeführten Temperaturbehandlung in einem Kammerofen werden die organischen Komponenten der Paste bei Temperaturen von 800°C verbrannt und es entsteht durch Sintervorgänge eine poröse Platinschicht. Gleichzeitig wird durch diese Temperaturbehandlung der Platindraht in der Elektrode fixiert. Um die Haftung des Drahtes zu verbessern, wird der Beschichtungsvorgang einmal wiederholt.

Die meßseitige Katalysatorelektrode wurde nach einer von Brück /6/ entwickelten Vorgehensweise präpariert. Dabei wird die Aktivkomponente im Verhältnis 1:1 in eine zuvor hergestellte Mischung, bestehend aus 44,5 Gew.% destilliertem Wasser, 44,5 Gew.% SiO<sub>2</sub>-Sol (Köstrosol 2040 AS), 9 Gew.% einer wäßrigen 5-Sulfosalicylsäure-Dihydrat-Lösung (Fluka) und 2 Gew.% eines nichtionischen Netzmittels (BASF Lutensol LF 711) gegeben. Die viskose Paste wird auf die andere Seite der Elektrolytscheibe aufgetragen. In diese Schicht wird als Potentialabgriff ein Golddraht mit einem Durchmesser von 0,1 mm (W. C. Heraeus GmbH) eingearbeitet. Nach der in Kapitel 7.4 beschriebenen Temperaturbehandlung bei Temperaturen von maximal 450°C bleibt eine poröse Mischoxidschicht aus Vanadiumoxiden und Titandioxid mit etwa 15 Gew.% SiO<sub>2</sub> zurück. Vorteil dieser Präparationsvorschrift ist eine ausreichende Haftung der Katalysatorelektrode auf dem Elektrolyten bei relativ geringen Sintertemperaturen. In der Literatur /25/ wird eine Temperatur von 450°C zur Kalzinierung der getrockneten Katalysatorvorläufer empfohlen, da bei dieser Temperatur eine vollständige Umwandlung zum Oxid, aber noch keine Vanadiumoxidkristallbildung stattfindet.

Die Katalysatormasse wird durch Differenzwägung der Massen vor und nach der Beschichtung mit der Aktivkomponente bestimmt. Bei diesen Beschichtungen mit der Vanadiumoxid/Titanoxid-Aktivkomponente werden reproduzierbar zwischen 25 und 35 mg Katalysatormasse, einschließlich des Siliziumoxidanteils, aufgebracht. Die mittlere Schichtdicke



der Elektroden beträgt etwa 50-60  $\mu\text{m}$ . Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie (Micromeritics AutoPore III 9420) lässt sich der mittlere Porenradius des Elektrodenmaterials zu etwa 50 nm abschätzen.

Zusätzlich zu den Festkörperelektrolytzellen werden Schalenkontakte hergestellt, um unabhängig von der Meßelektrode die Katalysatormenge im System variieren zu können. Die als Träger verwendeten Steatitkugeln werden mit der gleichen Suspension wie bei der Elektrodenpräparation behandelt und bei den gleichen Temperaturen kalziniert. Die mittlere Dicke der Beschichtung beträgt ebenfalls 50-60  $\mu\text{m}$ .

Es wurden Katalysatoren (Festkörperelektrolytzellen und Schalenkontakte) mit den Aktivkomponenten, die verschiedene Vanadiumoxidanteile enthalten, präpariert. Diese Katalysatoren sind mit K1, K2, K5, K7, K10, K15 und K20 bezeichnet, dabei bezeichnet, wie zuvor gesagt, die Ziffer den Vanadiumoxidanteil der Aktivkomponente in Gew.%.

Die mit Cäsium, Lithium, Palladium, Zinn und Bismuth dotierten Katalysatoren enthalten 7 Gew.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Für die Herstellung dieser Katalysatoren wurde die Aktivkomponente AK7 verwendet und die entsprechende Verbindung ( $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Pd}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) wurde bei der Präparation der Paste zur Beschichtung der Elektrolyten und der Steatitkugeln zugegeben. Dabei wurden verschiedene Gewichtsanteile der Dotierungen gewählt. Die Bezeichnung dieser Katalysatoren beginnt mit K7 gefolgt vom Symbol der Dotierung und dem auf Vanadium bezogenen Mengenverhältnis  $n_D/n_V$  in Prozent. Weiterhin wurden Katalysatoren mit der zuvor erwähnten SCR-Aktivkomponente hergestellt. Der Katalysator KSCR1 wurde zusätzlich bei 550°C für eine Stunde kalziniert.

#### 4.2.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops wurden Aufnahmen vom Elektrodenmaterial verschiedener Vanadiumoxidgewichtsanteile gemacht, um Unterschiede in der Oberflächenstruktur kenntlich zu machen.

In der Abb. 4-1 ist eine Aufnahme des Katalysators K7 Cs2 bei 50.000-facher Vergrößerung dargestellt. Auf der Katalysatoroberfläche sind keine Vanadiumoxidkristalle zu erkennen. Diese Aufnahme ist charakteristisch für alle Katalysatoren, die nur bei 450°C kalziniert wurden.

Zum Vergleich ist in Abb. 4-2 die Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Katalysators KSCR1 dargestellt. Durch die einstündige Temperaturbehandlung bei 550°C haben sich nadelförmige Kristalle gebildet, die aus der Oberfläche herausragen.

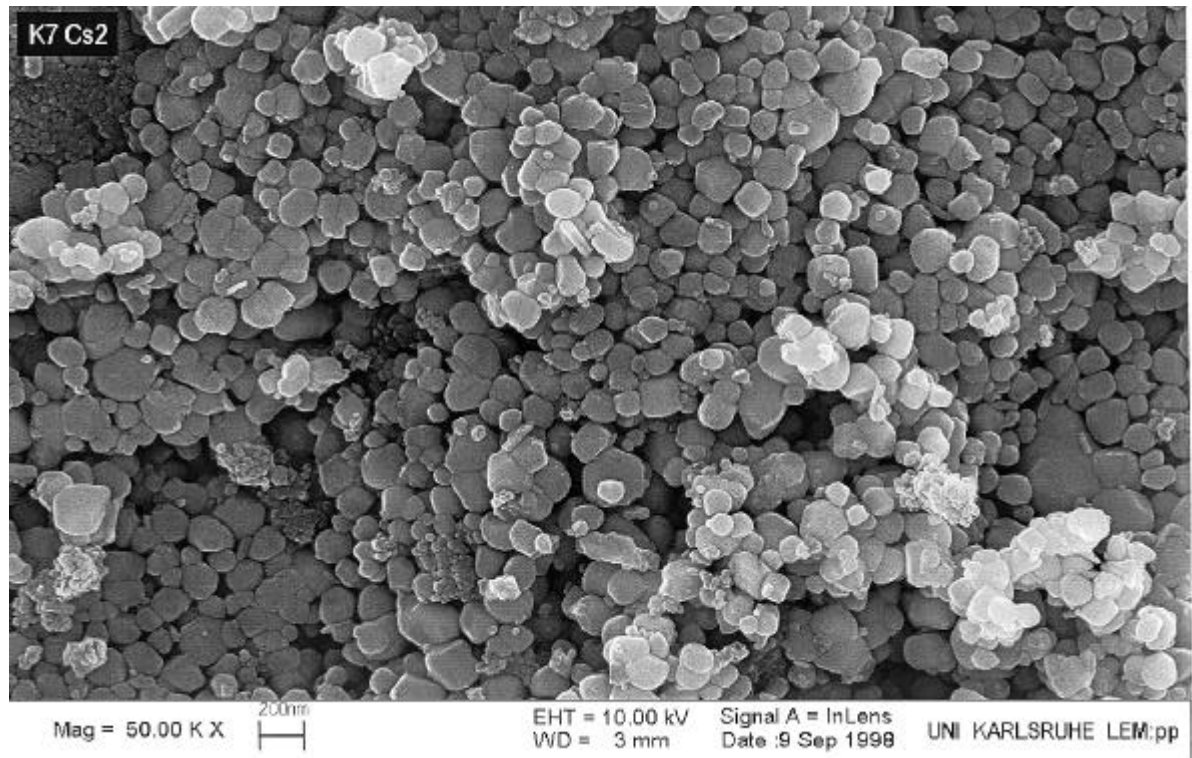


Abb. 4-1: REM-Aufnahme des Katalysators K7Cs2 bei 50.000-facher Vergrößerung

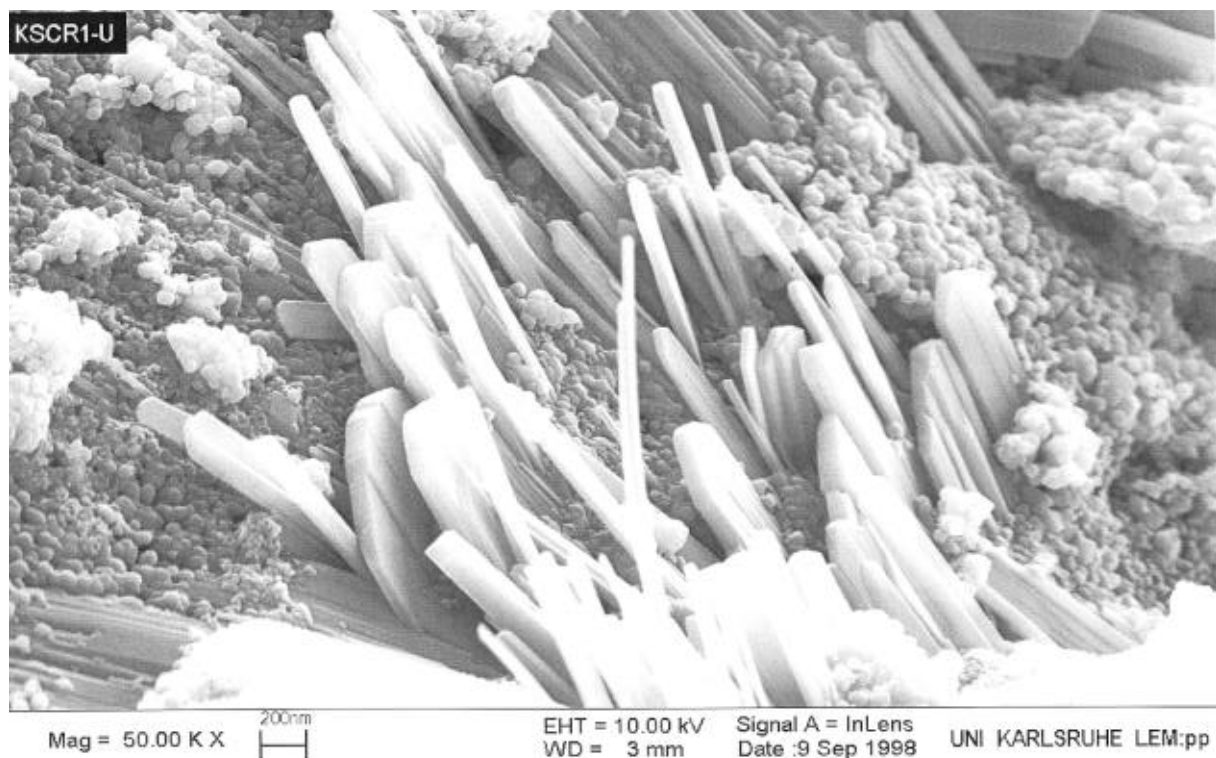


Abb. 4-2: REM-Aufnahme des Katalysators KSCR1 bei 50.000-facher Vergrößerung

Zur Identifizierung einzelner Substanzen wurden in einem Röntgendiffraktometer (Siemens Diffrac 11) Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen. Die mit dem Zählrohrdiffraktometerverfahren erhaltenen Werte wurden mit den bekannten, tabellierten Daten /66/ verglichen. In Abb. 4-3 ist die am Katalysator K7 bestimmte Interferenzintensität über dem Beugungswinkel dargestellt.

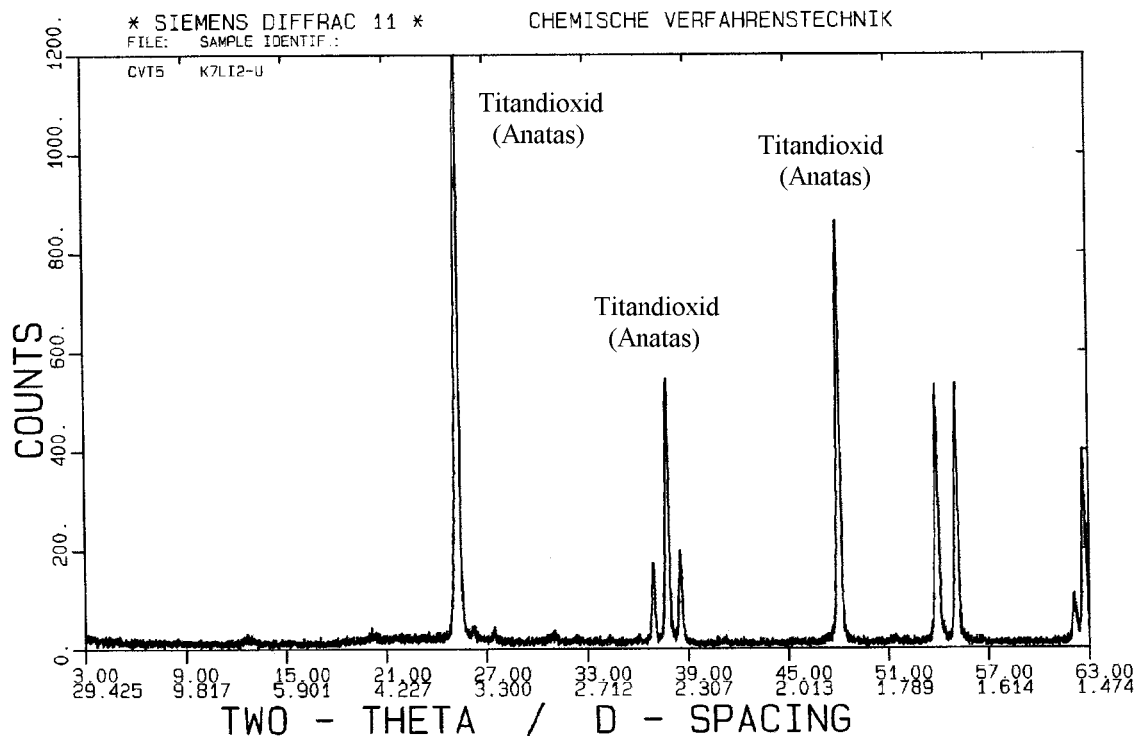


Abb. 4-3: Röntgendiffraktogramm des Katalysators K7

In dem in Abb. 4-3 dargestellten Röntgendiffraktogramm läßt sich lediglich die Titandioxidmodifikation Anatase identifizieren. Damit konnte die unerwünschte Umwandlung von Anatase in die Modifikation Rutil bei der Herstellung der Katalysatoren weitgehend ausgeschlossen werden. Die beiden Peaks bei 54° bzw. 55° sowie bei 63° konnten keiner Substanz zugeordnet werden, sind aber schon auf dem Röntgendiffraktogramm des reinen Titandioxids zu sehen. Kristallines Vanadiumoxid kann in dieser Probe nicht nachgewiesen werden.

Dieses Röntgendiffraktogramm ist charakteristisch für alle Katalysatoren mit einem Vanadiumoxidgehalt der Aktivkomponente unter 10 Gew.%  $V_2O_5$ . Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnten bei keinem Katalysator Siliziumdioxid und bei den dotierten Katalysatoren keine Oxide der zugegebenen Elemente nachgewiesen werden.

Die folgende Abbildung (Abb. 4-4) zeigt das Röntgendiffraktogramm des Katalysators K20, bei dem die Reflexe von Vanadiumoxiddkristalle deutlich zu sehen sind. Schon am Katalysator K15 sind diese im Ansatz zu erkennen.

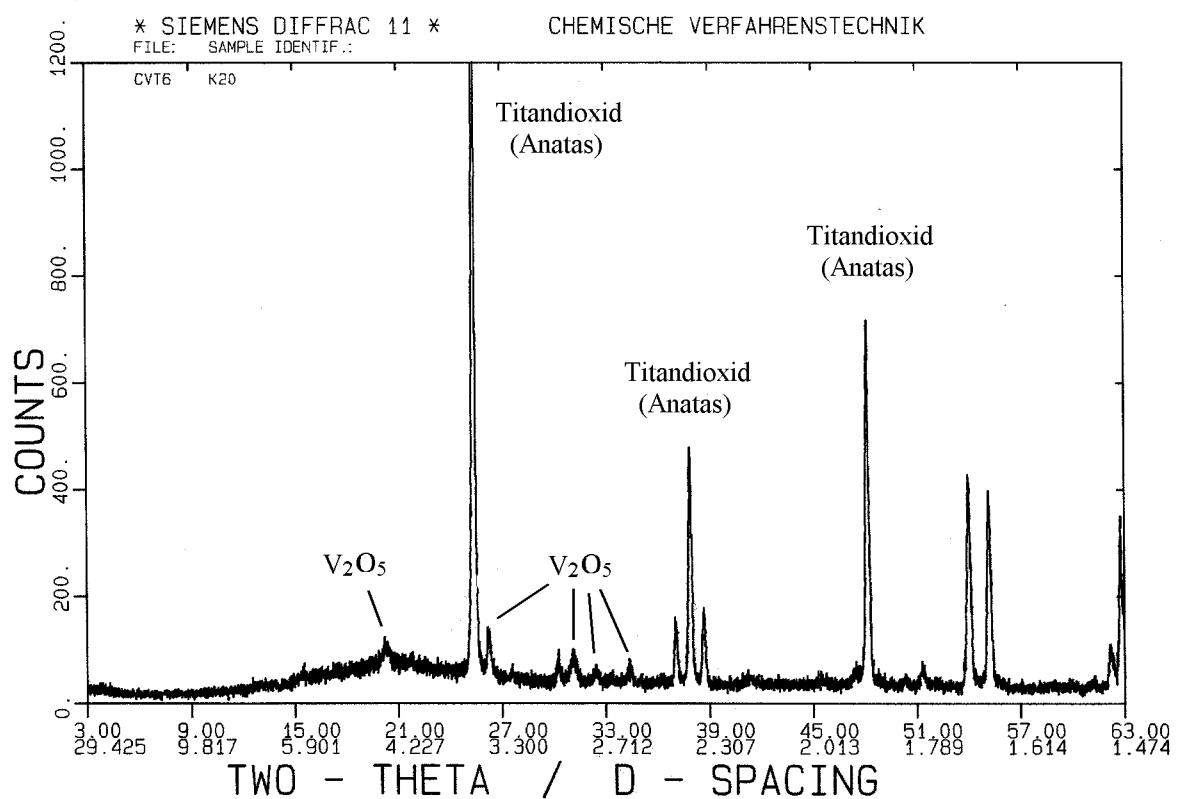


Abb. 4-4: Röntgendiffraktogramm des Katalysators K20

Die Abbildung 4.5 zeigt das Röntgendiffraktogramm des Katalysators KSCR2. Trotz gleicher Temperaturbehandlung entsteht durch die Verwendung einer anderen Aktivkomponente ein Katalysator mit einer anderen Struktur. Die Titanoxiddkristalle sind nicht sehr gut ausgebildet und obwohl die Aktivkomponente 20 Gew.% Vanadiumoxid enthält, sind keine Peaks vorhanden, die dem Vanadiumoxid zugeordnet werden könnten.

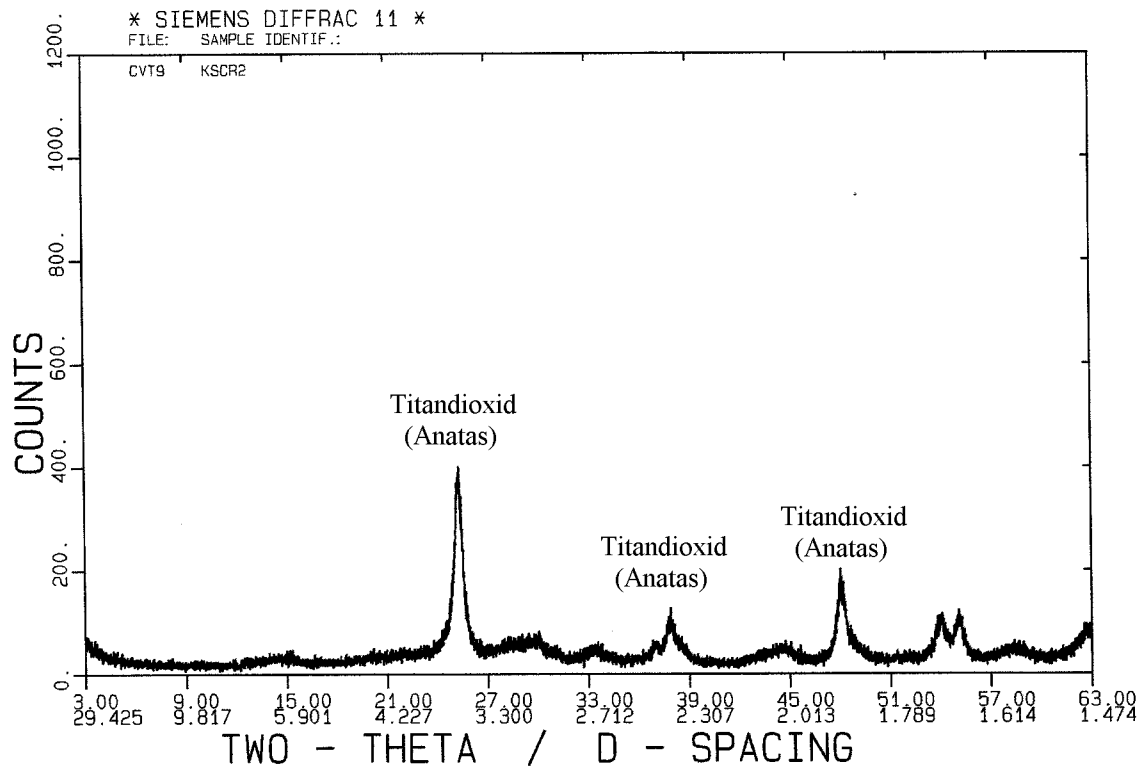


Abb. 4-5: Röntgendiffraktogramm des Katalysators KSCR2

Durch die Temperaturbehandlung bei 550°C wird die Kristallinität des Titanoxids erhöht und es bilden sich Vanadiumoxidkristalle aus, wie in der Abb. 4-6 zu sehen ist. Obwohl die Kristalle in der Rasterelektronenmikroskopaufnahme deutlich zu sehen sind (vgl. Abb. 4-2), sind die zugehörigen Peaks im Röntgendiagramm relativ klein.

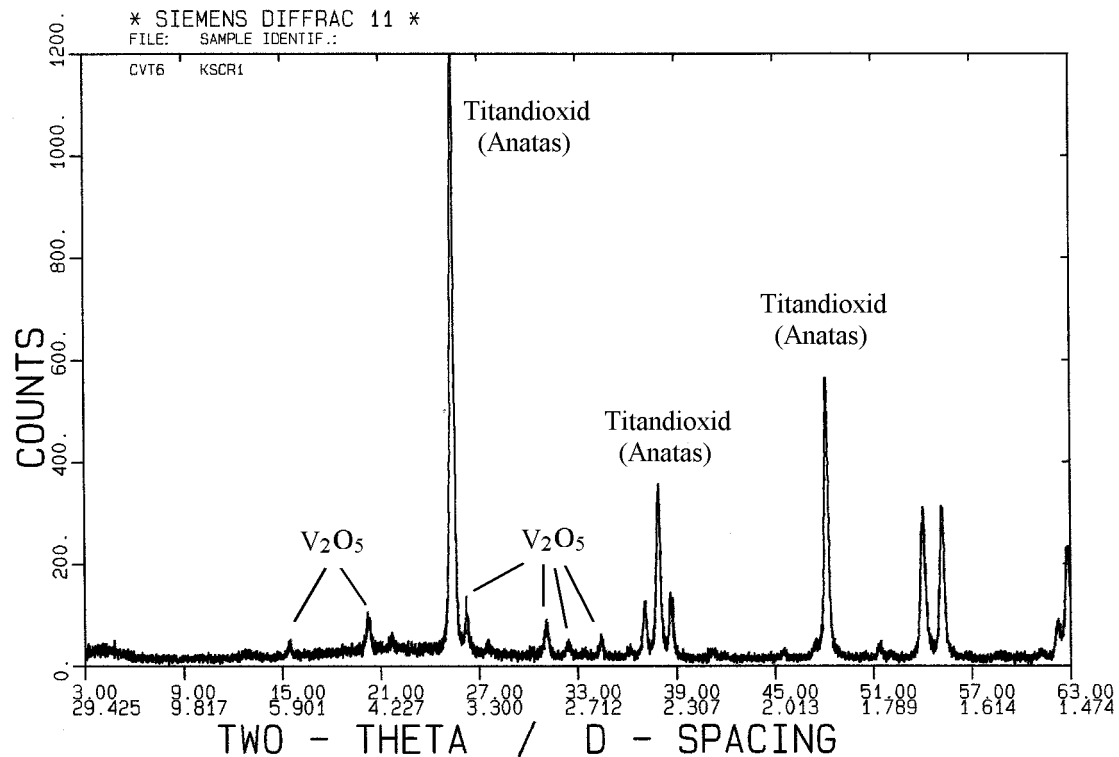


Abb. 4-6: Röntgendiffraktogramm des bei 550°C zusätzlich kalzinierten Katalysators KSCR1

Die Anwendung der Festkörperelektrolytzelle zur potentiometrischen Bestimmung der Sauerstoffaktivität von Katalysatoren im Betriebszustand ist nur unter Bedingungen sinnvoll, bei denen der gemessenen Potentialdifferenz mit Hilfe der Nernst-Gleichung eindeutig, d.h. ohne Polarisationserscheinungen, ein Wert der Sauerstoffaktivität zugeordnet werden kann. In der Regel wirkt sich bei der Anwendung einer Festkörperelektrolytzelle die Temperatur als einschränkender Faktor aus, d.h. bei Unterschreiten einer Mindesttemperatur wird die Festkörperelektrolytzelle polarisiert. Diese Mindesttemperatur darf den Wert nicht überschreiten, bei dem der Katalysator im Betrieb tatsächlich arbeitet.

Diese sogenannte "untere Grenztemperatur" (vgl. Kapitel 3.2) legt die tiefste mögliche Temperatur fest, bei der die elektrochemische Festkörperelektrolytzelle einwandfrei betrieben werden kann. Sie stellt somit eine wichtige, die Festkörperelektrolytzelle charakterisierende Größe dar. Sie wird unter Gleichgewichtsbedingungen für jede Festkörperelektrolytzelle einzeln bestimmt, in dem für unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke an Referenz- und Meßelektrode der Verlauf der gemessenen Potentialdifferenz als Funktion der variierten Reaktortemperatur mit den berechneten Potentialdifferenzen (Nernst-Gleichung) verglichen wird.

In dem nachfolgenden Diagramm ist das Ergebnis einer solchen Messung, bei der ein Katalysator mit 7 Gew.%  $V_2O_5$  eingesetzt wurde, dargestellt.

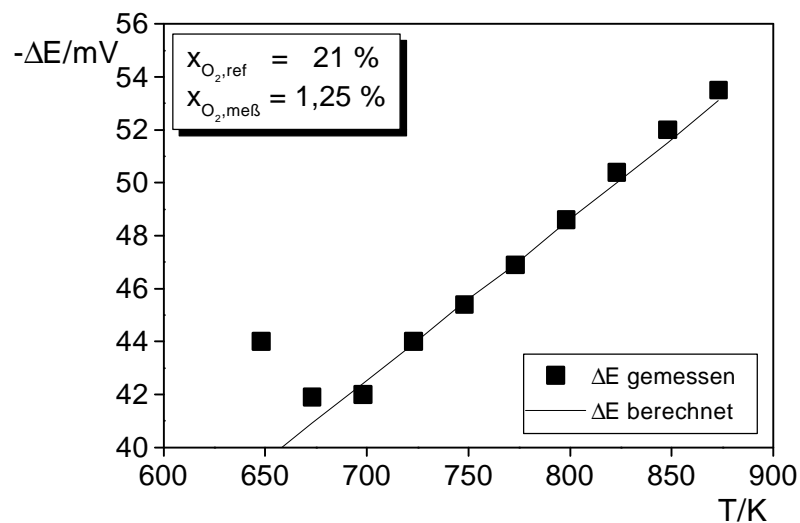


Abb. 4-7: Vergleich von gemessenen und mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechneten Werten der Potentialdifferenz als Funktion der Temperatur im Falle von Gleichgewichtsmessungen am Katalysator K7

Die berechneten und gemessenen Potentialdifferenzen zeigen im Temperaturbereich von 700 bis 870 K eine gute Übereinstimmung. Die untere Grenztemperatur, bei der noch eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Wert der Potentialdifferenz beobachtet werden kann, liegt bei den so präparierten Zellen reproduzierbar im Bereich zwischen 380 und 400°C. Bei tieferen Temperaturen stellt sich die Gleichgewichtspotentialdifferenz auch nach Ablauf von 48 Stunden nicht ein.

Die Beobachtungen stützen die in der Literatur häufig vertretene Ansicht /67//68/, daß es im Bereich tiefer Temperaturen (<600°C) die chemische Zusammensetzung, die Struktur und daraus resultierend die katalytische Aktivität des Elektrodenmaterials bezüglich der potentialbestimmenden Reaktion sind, die die Eignung elektrochemischer Zellen als Sauerstoffsensor bestimmen und limitieren.

Interessanter im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch die Frage, ob bei potentiometrischen Messungen im Ungleichgewichtssystem unterhalb dieser Temperatur zwangsläufig mit Polarisationserscheinungen und somit einer Verfälschung der Meßergebnisse zu rechnen ist. Ergebnisse aus der Literatur /69//70/ und aus am Institut durchgeführten Untersuchungen /6//7//64/, deuten darauf hin, daß sich die Geschwindigkeit der potentialbestimmenden

Reaktion und somit auch die Zeitkonstanten der Potentialeinstellung ändern können, wenn Reaktanten in der Gasphase anwesend sind. Unter Reaktionsbedingungen ist es möglich, unterhalb der unter Gleichgewichtsbedingungen gemessenen unteren Grenztemperatur stabile Werte der Potentialdifferenz  $\Delta E$  zu messen. Brück et al. /71/ konnten dies durch Messung der auf die geometrische Oberfläche der Elektrode bezogene Austauschstromdichte erklären. Sie bestimmten die Austauschstromdichte sowohl im Gleichgewichtssystem, bei dem die oxidische Elektrode von nur einer Stickstoff/Sauerstoff Mischung umspült wird, als auch im offenen System, bei dem die Elektrode einer Reaktantenmischung ausgesetzt ist. Sie stellten fest, daß unter Reaktionsbedingungen der Wert der Austauschstromdichte sehr viel höher ist als unter Gleichgewichtsbedingungen. Daraus leiteten sie eine operationelle Definition bezüglich der Anwendbarkeit der Methode der Festkörperelektrolytpotentiometrie zur Untersuchung eines reagierenden Systems ab: potentiometrische Messungen sind bei niedrigen Temperaturen möglich, solange die Austauschstromdichte unter Reaktionsbedingungen Werte in der gleichen Größenordnung annimmt wie unter Gleichgewichtsbedingungen oberhalb der unteren Grenztemperatur.

An Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren sind die Werte der Austauschstromdichte unter Reaktionsbedingungen sogar bei 300°C höher als bei der unteren Grenztemperatur unter Gleichgewichtsbedingungen.

Eine Beeinflussung der potentiometrischen Messungen zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität im oxidischen Katalysator in dem für die Untersuchungen interessierenden Temperaturbereich (300 bis 400°C) aufgrund von Polarisationserscheinungen ist somit nicht zu erwarten.

#### **4.3 Versuchsanlage und Reaktor**

Die für die Durchführung der simultanen kinetischen und potentiometrischen Messungen zur partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid an Vanadiumoxid/Titandioxid-Katalysatoren verwendete Versuchsanlage ist in Abb. 4-8 schematisch dargestellt. Die Anlage besteht im wesentlichen aus den drei Teilen der Gasmischung, des Kreislaufsystems und der Analytik.

Im Bereich der Gasmischung werden die Gase Stickstoff, Sauerstoff und synthetische Luft (Messer Griesheim) eingesetzt. Diese Komponenten werden Druckflaschen entnommen und



mit Hilfe von Druckreglern und thermischen Massendurchflußreglern (Brooks Instruments B.V.) entsprechend der gewünschten Gaszusammensetzung zudosiert. Mit einem Teilstrom der synthetischen Luft wird die Referenzseite der Festkörperelektrolytzelle gespült. Durch einen thermischen Massendurchflußregler für kleinste Flüssigkeitsmengen ( $\mu$ -Flow, Bronkhorst, High Tech) wird das o-Xylol in den Stickstoffstrom eingespeist. Je nach Stellung des Ventils (V) gelangen die Reaktanten (o-Xylol in  $N_2$  und  $O_2$ ) dann über eine gemeinsame Leitung, in der die Mischung stattfindet, entweder zur Bestimmung der Eintrittskonzentrationen direkt zum Analysenteil, oder sie werden dem Kreislaufsystem zugeführt. Alle Leitungen sind mittels elektrischer Widerstandsheizungen auf mindestens  $220^\circ C$  geheizt, um ein Kondensieren der organischen Bestandteile zu vermeiden.

Im Analysenteil der Anlage werden nach dem Durchströmen zweier Kühlfallen (KF) die Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid mit einem nicht dispersiven Infrarotspektrometer (Rosemount AG, Binos) gemessen, während die Sauerstoffkonzentration mit einem magnetomechanischen Sauerstoffanalysator (Hartmann & Braun AG, Magnos 3) bestimmt wird. Die Konzentrationen der organischen Verbindungen werden mittels eines Gaschromatographen mit Kapillarsäule und Flammenionisationsdetektor (Varian 3400 CX) gemessen. Zur Überprüfung der Kohlenstoffbilanz kann die Gasmischung in einem mit Kupfermanganat gefüllten Nachverbrenner (NV) vollständig oxidiert werden.

Das Kreislaufsystem besteht aus zwei Reaktoren, dem Reaktor, in den die Festkörperelektrolytzelle (FEPR) integriert ist, sowie einem Glasreaktor (R) und einer Membranpumpe. Die beheizte Pumpe erhält ein Kreislaufverhältnis von 32 aufrecht und sorgt so für eine ausreichende Durchmischung der Reaktantengasmischung. Durch den Einsatz der Membranpumpe erhöht sich der Druck im System gegenüber dem Umgebungsdruck um etwa 0,3 bar.

Die Ansteuerung der thermischen Massendurchflußregler, das Schalten der 3/2-Wegehähne sowie die Erfassung der Konzentrationen von  $CO$ ,  $CO_2$  und  $O_2$ , der Temperaturen der Meß- und Referenzseite im FEP-Reaktor und der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden können mit Hilfe eines Kleinrechners (PC) durchgeführt werden.

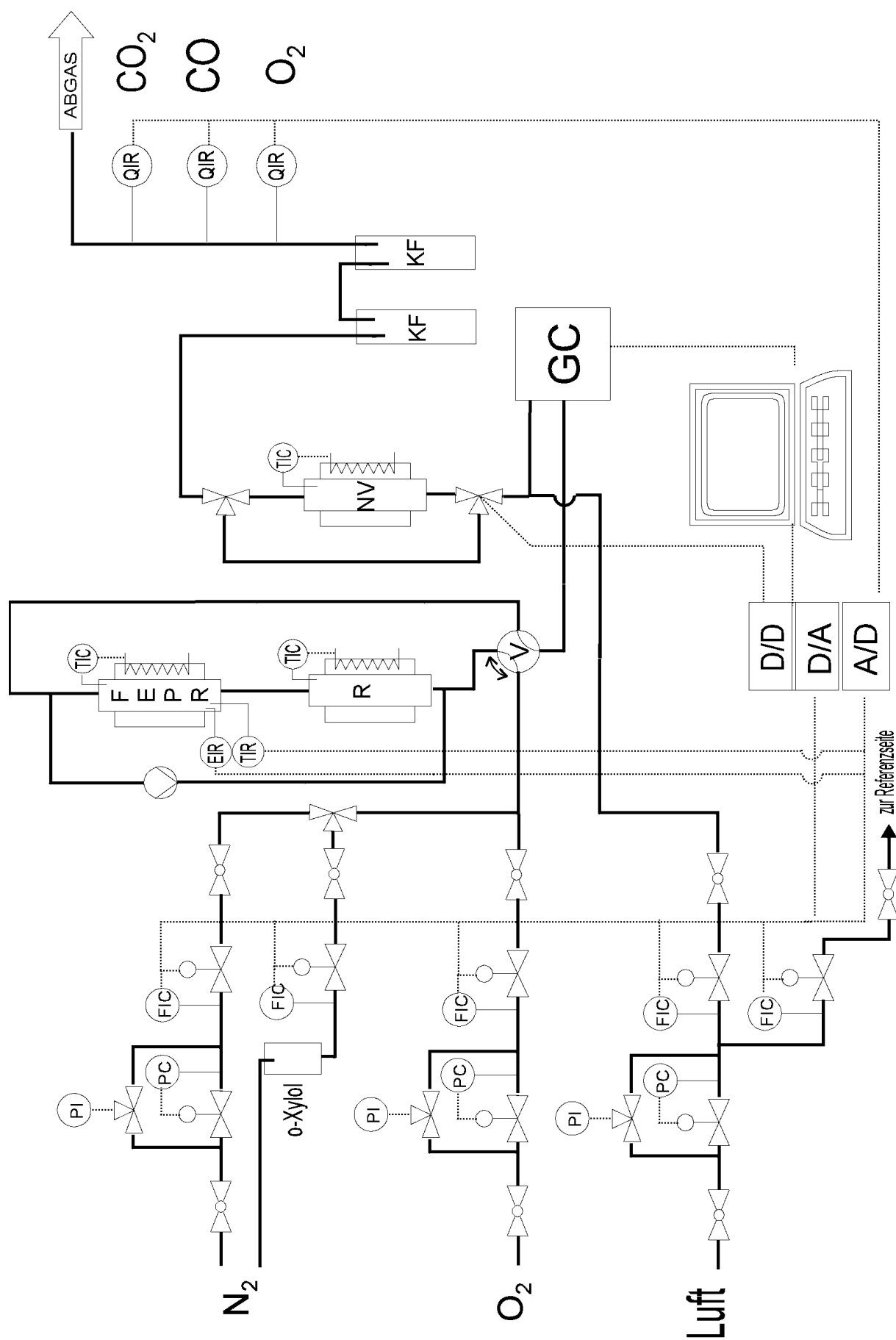


Abb. 4-8: Anlagenfließbild

Der zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität verwendete Spannreaktor für die Festkörperelektrolytzelle ist in Abb. 4-9 schematisch dargestellt.

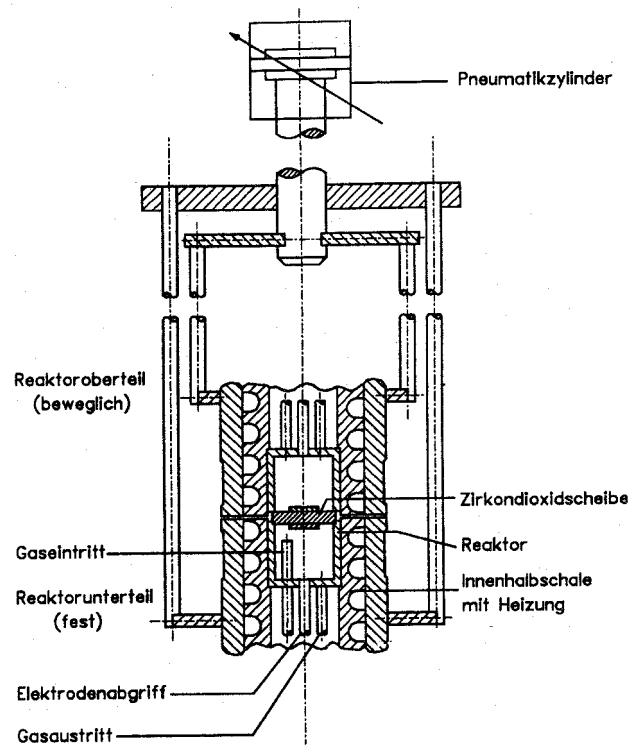


Abb. 4-9: Schematische Darstellung des Spannreaktors

Die Festkörperelektrolytzelle wird zwischen dem beweglichen Reaktoroberteil und dem festen Reaktorunterteil eingespannt. Die erforderliche Anpreßkraft von ca. 350 N wird von einem Pneumatikzylinder aufgebracht, mit dessen Hilfe es ebenfalls möglich ist, das gesamte Reaktoroberteil nach oben zu bewegen, wenn die Festkörperelektrolytzelle gewechselt wird. Durch das Aufeinanderpressen der beiden Reaktorteile auf die Elektrolytscheibe entstehen zwei gasdicht voneinander und von der Umgebung getrennte Räume. Dabei werden nur die äußeren, vom Elektrodenmaterial nicht bedeckten Kreisringflächen beider Elektrolytseiten mit den jeweiligen Reaktorteilen verpreßt. Die in den Reaktorboden eingeschweißten Rohre dienen der Zu- bzw. Ableitung der Reaktanten sowie der Aufnahme eines Thermoelements und der Potentialabgriffsleitung.

Das Rohr, durch das die Reaktantengasmischung in den Reaktor eintritt, ist in den Reaktor hinein verlängert, so daß der Gasstrom als Freistrahle auf die katalytisch aktive Elektrode auftrifft. Der Reaktor wird von zwei inneren Edelstahlhalbschalen umhüllt, die mit einer umlaufenden Nut versehen sind, in der sich eine spiralförmig gewickelte elektrische Widerstandsheizung befindet. Diese Einheit aus Reaktor, inneren Halbschalen und Heizung wird nach außen von zwei weiteren Halbschalen umschlossen, die mit zwei Klemmbügeln derart verspannt werden, daß sowohl die Innenhalbschalen als auch der Reaktor in ihren Positionen fixiert sind. Weiterhin sind an den unteren Halbschalen noch zwei Halterungen angebracht, über die das gesamte Reaktorunterteil fest mit dem Apparategestell verschraubt ist. Der Aufbau des beweglichen Reaktoroberteils ist prinzipiell identisch mit dem des Reaktorunterteils. Allerdings sind die Halterungen der Außenhalbschalen an der Kolbenstangenverlängerung des Pneumatikzylinders befestigt, wodurch das komplette Reaktoroberteil hochgedrückt bzw. niedergefahren werden kann.

Zur Messung der Temperatur an Meß- und Referenzelektrode befindet sich je ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement in unmittelbarer Nähe der jeweiligen Elektrode. Zwei weitere Ni/Cr-Ni-Thermoelemente, die jeweils in eine Bohrung in einer der inneren Halbschalen von Reaktoroberteil bzw. Reaktorunterteil eingeführt sind, dienen als Meßglieder zur Regelung der beiden elektrischen Widerstandsheizungen. Durch diese Trennung von Messung und Regelung ist sichergestellt, daß die Temperatur auf beiden Seiten der Zelle stets gleich ist.

Als Potentialabgriffsleitung dient auf der Referenzseite ein Platindraht (W.C. Heraeus,  $d = 0,5$  mm), während auf der Meßseite ein Golddraht (W.C. Heraeus,  $d = 0,5$  mm) verwendet wird. Die Verwendung eines Platindrahts auf der Meßseite ist nicht möglich, da Platin katalytisch aktiv ist. Der meßseitige und der referenzseitige Potentialabgriff werden in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Thermoelementkapillaren (Friatec AG, Degussit Al23) durch eines der zuvor erwähnten Edelstahlrohre im Reaktorober- bzw. Reaktorunterteil bis an die jeweilige Elektrode herangeführt. Die Spannung zwischen diesen beiden Drähten wird mit einem hochohmigen Voltmeter (Newport, Modell 2003B), dessen Innenwiderstand  $10^9$  Ohm beträgt, gemessen und mit Hilfe eines Schreibers aufgezeichnet. Durch den hohen Wert des Innenwiderstands kann die in Kapitel 3.2 genannte Forderung nach einer stromlosen Messung der Potentialdifferenz  $\Delta E$  in guter Näherung erfüllt werden.

Da die Masse der Katalysatorelektrode der Festkörperelektrolytzelle nur etwa 30 mg beträgt, ist die katalytische Aktivität bei den gewählten Reaktionsbedingungen zu gering, um einen ausreichend hohen Umsatz zu erreichen. Zur Erhöhung der Katalysatormasse im System befindet sich deshalb hinter dem Spannreaktor noch ein Glasreaktor, der mit beschichteten Katalysatoren gefüllt ist. Die Schalenkatalysatoren werden mit inerten Steatitkugeln verdünnt, um immer die gleiche Füllhöhe des Glasreaktors zu gewährleisten. Durch eine entsprechende Befüllung des beheizten Glasreaktors mit katalysatorbeschichteten Steatitkugeln ist somit die Variation der Katalysatormasse bei den verschiedenen Meßreihen möglich.

Zur Überprüfung der Gradientenfreiheit des Kreislaufsystems wurde die in Kapitel 7.2 dargestellte Sprungantwort aufgenommen, aus der sich ableiten läßt, daß das Kreislaufsystem näherungsweise als ideal rückvermischt angesehen werden kann.

#### 4.4 Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung

Die simultanen potentiometrischen und kinetischen Messungen zur partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid wurden bei konstanten Reaktortemperaturen von 340 °C und 360 °C durchgeführt. Bei Versuchen zum Einfluß der Sauerstoffkonzentration wurde bei konstantem o-Xylolmolenbruch am Systemeingang der Sauerstoffmolenbruch in der Gasphase im Reaktor zwischen 5 % und 30 % variiert. Versuche zum Einfluß der o-Xylolkonzentration wurden durchgeführt, indem bei einem konstanten Sauerstoffmolenbruch in der Gasphase von 20 % der o-Xyloleintrittsmolenbruch zwischen 0,056 und 0,6 % variiert wurde.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen bieten somit die Möglichkeit, durch systematische Variation der o-Xylol- und der Sauerstoffkonzentration im Reaktor deren jeweiligen Einfluß auf die Kinetik der partiellen Oxidation von o-Xylol sowie auf die simultan bestimmte Sauerstoffaktivität im Katalysator zu untersuchen.

Der Umsatz  $U_i^B$  ist für einen Bilanzraum B als Differenz zwischen der Konzentration am Eingang und am Ausgang des Bilanzraumes, bezogen auf die Konzentration am Bilanzraumeingang definiert (siehe Abb. 4-10).

$$U_i^B = \frac{c_{i,\text{ein}}^B - c_{i,\text{aus}}^B}{c_{i,\text{ein}}^B} \quad (4.1)$$

mit  $c_i^B$  : Konzentration der Komponente i;  $[c_i^B] = \text{mol/m}^3$

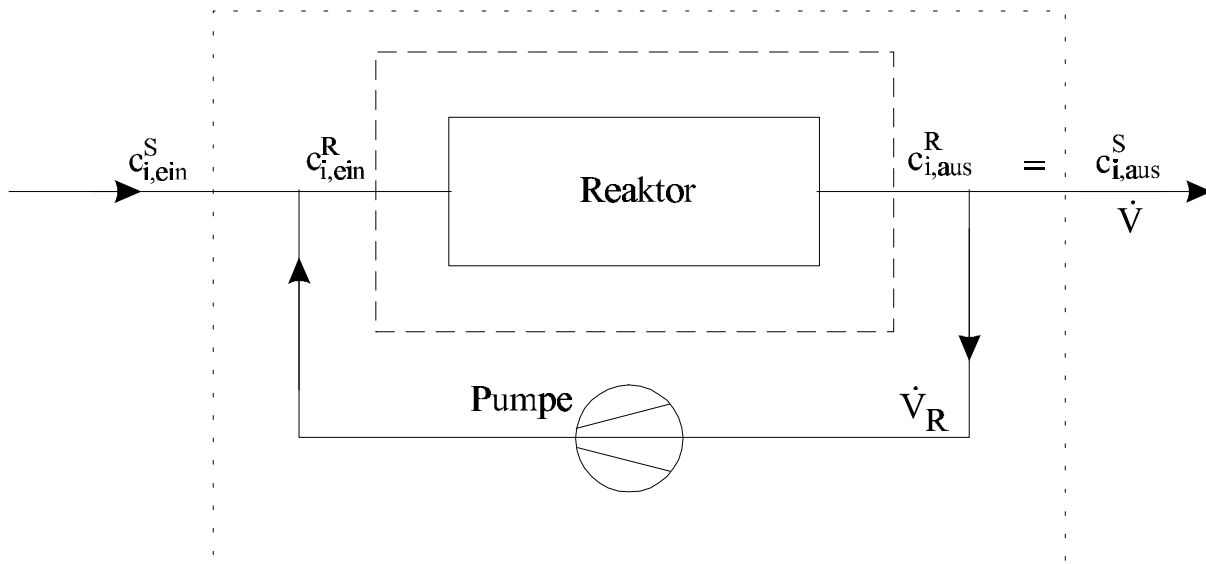


Abb. 4-10: Schematische Darstellung des Kreislaufsystems mit Bilanzräumen.

Bilanzraum System: - - - - -, Bilanzraum Reaktor: — — — — .

Um Konzentrationsgradienten in der Gasphase im Reaktor vernachlässigen zu können, also eine ausreichend gute Annäherung an das Modell eines ideal rückvermischten Systems zu gewährleisten, wird als obere Grenze des Reaktorumsatzes  $U_i^R$  der Komponente i ein Wert von 10 % festgelegt. Durch Messung zugänglich ist allerdings nur der Umsatz  $U_i^S$  im Bilanzraum System, der in Abb. 4-10 durch die punktierte Linie gekennzeichnet ist. Durch Verknüpfung der Stoffbilanzen für den Bilanzraum System und den gestrichelt eingezeichneten Bilanzraum Reaktor ergibt sich der folgende funktionale Zusammenhang zwischen Umsatz im System  $U_i^S$  und Umsatz im Reaktor  $U_i^R$

$$U_i^S = \frac{(1 + K) \cdot U_i^R}{1 + K \cdot U_i^R} \quad (4.2)$$

mit  $K$  : Kreislaufverhältnis  $\dot{V}_R / \dot{V}$ ;  $[K] = 1$

Der Volumenstrom  $\dot{V}$  am Eintritt des Systems wird bei 160 Nml/min konstant gehalten. Wegen der geringen o-Xylokkonzentration können Änderungen des Volumenstroms aufgrund von Stoffmengenänderungen bei der Umsetzung vernachlässigt werden. Der von der Pumpe geförderte Volumenstrom  $\dot{V}_R$  beträgt  $5,5 \cdot 10^3$  Nml/min. Mit dem resultierenden Kreislaufverhältnis von ca. 32 ergibt sich ein maximal zulässiger Systemumsatz von 80%, der nicht überschritten werden darf, wenn die geforderte Limitierung des Umsatzes im Reaktor eingehalten werden soll.

Die Konzentrationen der wichtigen kohlenstoffhaltigen Komponenten im Kreislaufsystem (o-Xylol, o-Tolualdehyd, Phthalid, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid) werden mit Hilfe eines normierten, dimensionslosen Konzentrationsmaßes  $y_i$  quantifiziert, das auf den in das System eintretenden Stoffstrom von o-Xylol bezogen ist. Dieses Konzentrationsmaß gibt die Verteilung des Gesamtkohlenstoffs auf die einzelnen Reaktanten an und ist folgendermaßen definiert:

$$y_i \equiv \frac{\epsilon_i \cdot \dot{n}_i}{\epsilon_{o-X} \cdot \dot{n}_{o-X,\text{ein}}} \quad (4.3)$$

Hierbei gibt  $\epsilon_i$  die Anzahl der Kohlenstoffatome im jeweiligen Molekül i an.

Der Umsatz des o-Xylols wird wie folgt definiert:

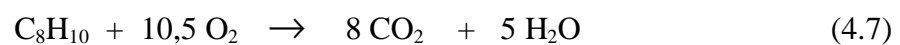
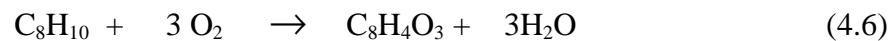
$$U \equiv \frac{\dot{n}_{o-X,\text{ein}} - \dot{n}_{o-X}}{\dot{n}_{o-X,\text{ein}}} = 1 - y_{o-X} \quad (4.4)$$

Für die Selektivität bezüglich der Bildung von Phthalsäureanhydrid gilt:

$$S_{\text{PSA}} = \frac{\dot{n}_{\text{PSA}}}{\dot{n}_{o-X,\text{ein}} - \dot{n}_{o-X}} \quad (4.5)$$

Nun wird der Ablauf von partiellen Oxidationen durch ein Netz von Einzelreaktionen bestimmt, wie es für den vorliegenden Fall in Abb. 2-2 (Seite 12) skizziert worden ist. Maßgebend für die Ausbeute an dem gewünschten Produkt ist dabei der Verlauf der Reaktorselectivität in Abhängigkeit vom Umsatz des Ausgangsstoffes, da hohe Werte bei möglichst vollständiger Umsetzung angestrebt werden. Allerdings können derartige Selektivitäts-Umsatz-Verläufe im gradientenfreien System nur mit erheblichem Aufwand gemessen werden. Beispielsweise muß bei konstanter Sauerstoffkonzentration und konstanter o-Xylolzufuhr die Änderung des Umsatzes durch Variation der Katalysatormasse erreicht werden (vgl. S. 55). Deshalb war es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich derartige Verläufe für alle Katalysatoren aufzunehmen.

Näherungsweise kann aber als Maß für die Richtung des Reaktionsablaufs das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Umsetzung von o-Xylol und Sauerstoff benutzt werden. Dafür sollen die zwei Grenzwerte der Oxidation, die Bildung von Phthalsäureanhydrid und die Totaloxidation betrachtet werden.



Wenn o-Xylol mit Sauerstoff nur zu PSA und Wasser reagiert, werden 3 mol Sauerstoff pro mol o-Xylol gebraucht, bei der Bildung von  $\text{CO}_2$  und Wasser werden 10,5 mol Sauerstoff pro mol o-Xylol gebraucht. Das Verhältnis  $\Delta\dot{n}_{\text{O}_2}/\Delta\dot{n}_{\text{o-X}}$  sollte somit Werte zwischen 3 und 10,5 annehmen, wenn man die Bildung von Nebenprodukten näherungsweise unberücksichtigt läßt. Üblicherweise werden diese Geschwindigkeiten auf die Vanadiumoxidmasse bzw. Katalysatormasse bezogen:

$$\Delta\dot{n}_{\text{o-X}} = \frac{\dot{n}_{\text{o-X,ein}} - \dot{n}_{\text{o-X}}}{m_{\text{Kat}}}; \quad [\Delta\dot{n}_{\text{o-X}}] = \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \quad (4.8)$$

$$\Delta\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2,\text{ein}} - \dot{n}_{\text{O}_2}}{m_{\text{Kat}}}; \quad [\Delta\dot{n}_{\text{O}_2}] = \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \quad (4.9)$$

Die Größen  $\Delta\dot{n}_{\text{o-X}}$  und  $\Delta\dot{n}_{\text{O}_2}$  können direkt aus Meß- oder Bilanzgrößen abgeleitet werden, ohne daß stöchiometrische Gleichungen zugrunde gelegt werden müssen.



Die Sauerstoffaktivität wird aus der im stationären Zustand zwischen den Elektroden gemessenen Potentialdifferenz mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechnet. Die Auflösung von Gleichung (3.13) nach der Größe  $a_{\text{O}}^2$  liefert:

$$a_{\text{O}}^2 = p_{\text{O}_2}^{\text{R}} \cdot \exp \left\{ - \frac{4 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta E \right\} \quad (4.10)$$

Damit stehen die aus den Meßgrößen abgeleiteten Größen - Sauerstoffaktivität und Umsetzungsgeschwindigkeiten - bereit, die es möglich machen, eventuelle Zusammenhänge zwischen den intrinsischen Katalysatoreigenschaften und dem Oxidationsgrad des Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysators zu erkennen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Ergebnisse der simultanen potentiometrischen und kinetischen Messungen an den unterschiedlichen Katalysatoren getrennt voneinander dargestellt. Zunächst werden die Ergebnisse besprochen, die bei den Messungen der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA an einem Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysator mit 7 Gew.%  $V_2O_5$  (Katalysator K7) erhalten wurden. Die anderen Katalysatoren werden in vier Gruppen eingeteilt und jeweils mit dem Katalysator K7 verglichen.

Die erste Gruppe bilden Katalysatoren, die verschiedene  $V_2O_5$ -Mengen (1-20 Gew.%  $V_2O_5$ ) enthalten. Die zweite Gruppe beinhaltet Katalysatoren, die alle 7 Gew.%  $V_2O_5$  enthalten, aber mit verschiedenen Promotoren versetzt worden sind. Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren werden auch bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO mit Ammoniak eingesetzt. Es sollte überprüft werden, ob diese Katalysatoren, die bis zu 20 %  $V_2O_5$  enthalten, auch für die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA geeignet sind. Zwei solcher SCR-Katalysatoren bilden die dritte Vergleichsgruppe. VPO-Katalysatoren bilden die letzte Gruppe. An diesem Katalysatorsystem wurde die Existenz verschiedener Phasen bei der partiellen Oxidation von  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen festgestellt. Eine Untersuchung mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie ist deswegen besonders interessant, weil eine derartige Phasenumwandlung auch bei der partiellen Oxidation von o-Xylol auftreten könnte.

In diesem Kapitel soll der Einfluß der wesentlichen Versuchsparameter dargestellt werden, die das Reaktionsgeschehen an den Katalysatoren bestimmen. Mit Hilfe der simultan durchgeführten potentiometrischen Bestimmung der Sauerstoffaktivität in den oxidischen Katalysatoren soll geprüft werden, ob bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA Zusammenhänge zwischen den intrinsischen Katalysatoreigenschaften und dem Oxidationszustand der vanadiumoxidhaltigen Katalysatoren bestehen.

## 5.1 Der Katalysator K7

Ein Katalysator mit 7 Gew.%  $V_2O_5$  wurde gewählt, weil diese Zusammensetzung schon bei der Untersuchung der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA von Li /44/ aktive und selektiv wirkende Katalysatoren lieferte. Auch Saleh et al. /25/, nach deren Präparationsvorschrift die Aktivkomponenten hergestellt wurden, benutzten für viele ihrer Untersuchungen einen Katalysator mit 7 Gew.%  $V_2O_5$ .

In den folgenden Abbildungen sind typische Ergebnisse der simultanen potentiometrischen und kinetischen Messungen dargestellt. Die Abb. 5-1 zeigt Ergebnisse, die bei der Variation des Sauerstoffmolenbruchs in der Gasphase erhalten wurden. Vermessen wurden 0,3 g des Katalysators K7 bei einer Reaktortemperatur von 360°C und einem o-Xyloleintrittsmolenbruch von 0,29 %. Bei einem Gesamtvolumenstrom von 175 ml/min wurde der Sauerstoffmolenbruch zwischen 3,55 % und 19,25 % variiert.

Im oberen Diagramm ist mittels des dimensionslosen, normierten Konzentrationsmaßes die Produktverteilung, im unteren Diagramm die aus dem gemessenen Potential berechnete Sauerstoffaktivität über dem Sauerstoffmolenbruch in der Gasphase aufgetragen. Die dickere abszissenparallele Linie markiert die aus thermodynamischen Daten berechnete Phasengrenze (siehe Kapitel 7.1), an der die  $V_2O_5$ -Phase und die  $V_2O_4$ -Phase thermodynamisch stabil koexistieren können. Oberhalb der Phasengrenze ist der Existenzbereich der  $V_2O_5$ -Phase, darunter existiert die  $V_2O_4$ -Phase. Die Berechnung solcher Phasengrenzaktivitäten für die ebenfalls in der Elektrode vorliegenden Oxide von Titan bzw. Silizium ergibt, daß im hier dargestellten Bereich der Sauerstoffaktivität keine Phasenwechsel in diesen beiden Systemen zu erwarten sind.

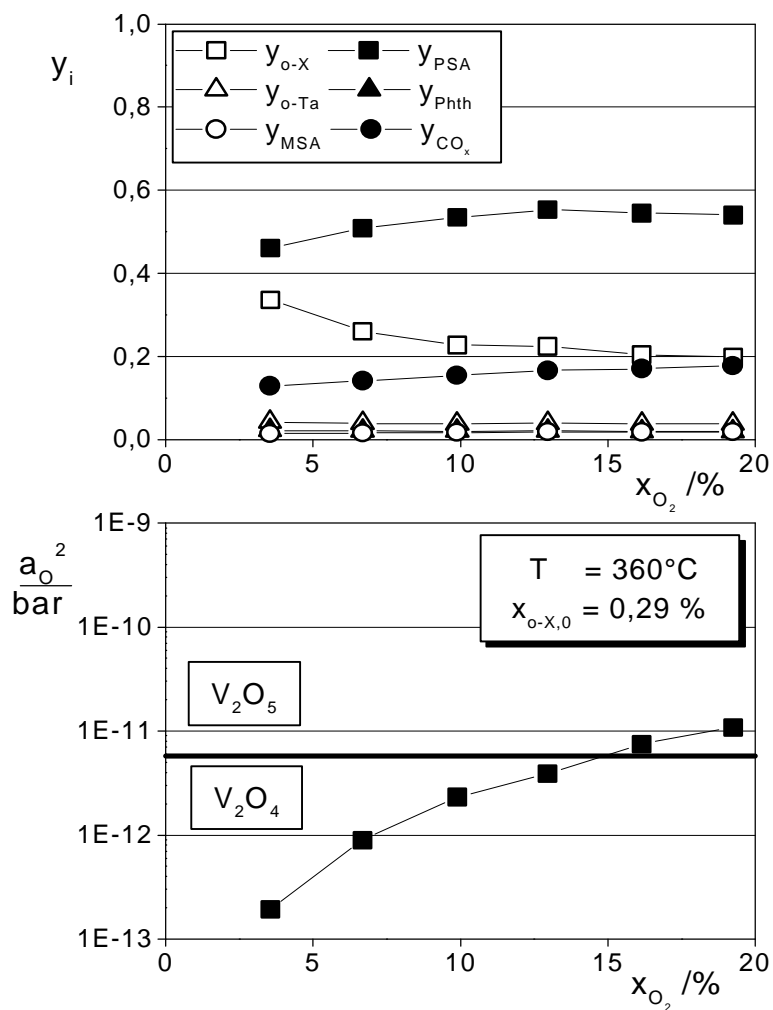


Abb. 5-1: Produktverteilung und Sauerstoffaktivität des Katalysators K7 als Funktion des Sauerstoffmolenbruchs in der Gasphase

Im oberen Teilbild stellt man bei einer Erhöhung des Sauerstoffmolenbruchs einen steigenden Umsatz an o-Xylol ( $U = 1 - y_{o-X}$ ) und einen Anstieg des Anteils von Phthalsäureanhydrid fest. Die Konzentrationen der Zwischenprodukte o-Tolualdehyd und Phthalid sind im untersuchten Bereich sehr niedrig, unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Gasphase. Die MSA-Konzentration ist noch niedriger und im untersuchten Bereich ebenfalls weitgehend konstant. Aus vorangegangenen Messungen an der Versuchsanlage mit weniger Katalysator ist bekannt, daß MSA nur bei höheren Umsätzen ( $U > 30 \%$ ) entsteht. Die Komponenten Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, hier zu  $CO_x$  zusammengefaßt, entstehen im gesamten Bereich. Mit steigendem Sauerstoffmolenbruch ist ein leichter Anstieg von  $y_{CO_x}$  festzustellen, da mehr Sauerstoff zur Oxidation vorhanden ist. Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Umsetzung des o-Xylols ist aber

nicht sehr ausgeprägt, da oberhalb von 10 % Sauerstoff keine größeren Veränderungen des Produktspektrums mehr auftreten.

Das untere Teilbild zeigt, daß sich die Werte der Sauerstoffaktivität überwiegend im Existenzbereich der  $V_2O_4$ -Phase befinden. Mit steigendem Sauerstoffmolenbruch nähern sie sich jedoch dem Existenzbereich der  $V_2O_5$ -Phase. Bei Sauerstoffmolenbrüchen über 15 % wird die  $V_2O_5$ -Phase angezeigt. Es fällt auf, daß die experimentell ermittelte Sauerstoffaktivität um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der konstant gehaltene Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase. Das bedeutet, daß sich der Sauerstoff in der Gasphase und der im Katalysator gebundene Sauerstoff nicht im Gleichgewicht befinden. Es liegt demnach kein vorgelagertes Sauerstoffadsorptionsgleichgewicht vor.

Im Folgenden werden die Produktverteilung und die Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase dargestellt. Die in Abb. 5-2 dargestellten Messungen wurden bei einem konstanten Sauerstoffmolenbruch in der Gasphase von ca. 20 % und einer Reaktortemperatur von 360°C durchgeführt. Es wurden 0,3 g des Katalysators K7 eingesetzt.

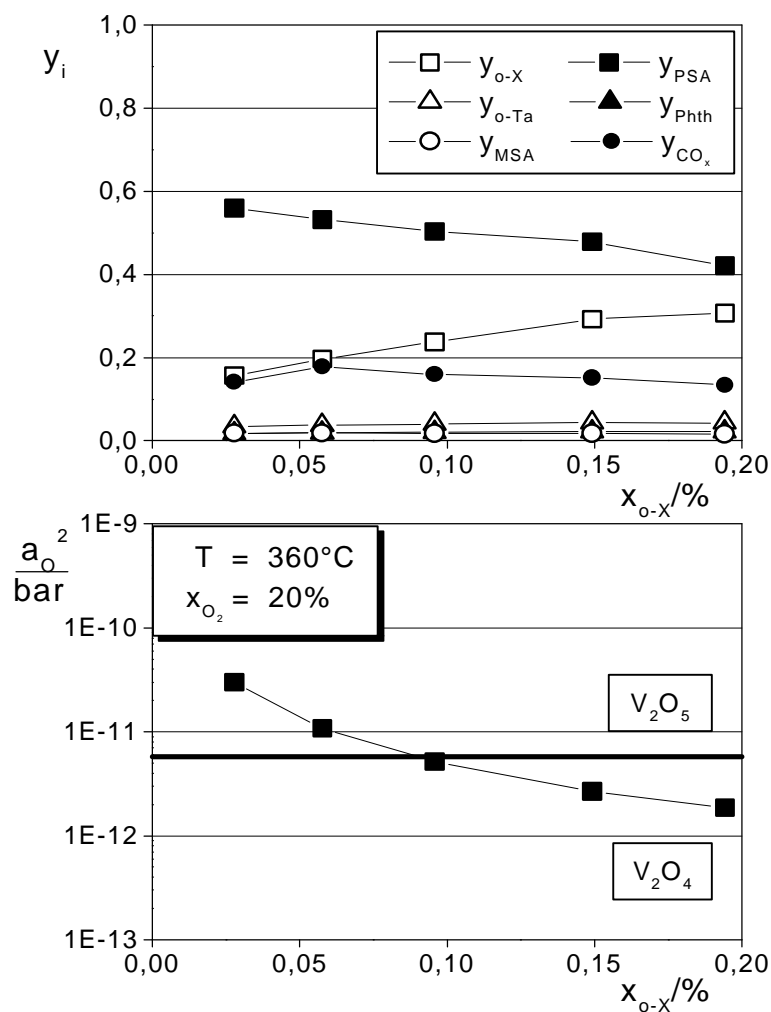


Abb. 5-2: Produktverteilung und Sauerstoffaktivität am Katalysator K7 als Funktion des o-Xylolmolenbruchs

Bei den in Abb. 5-2 dargestellten Ergebnissen stellt man bei den Zwischenprodukten o-Tolualdehyd und Phthalid, sowie bei dem PSA-Folgeprodukt MSA wiederum nur geringe, über dem untersuchten Bereich nahezu konstante Konzentrationen fest.

Diese Ergebnisse stehen nicht in Widerspruch zu der Behauptung in der Literatur, daß o-Tolualdehyd und Phthalid Zwischenprodukte bei der Bildung von Phthalsäureanhydrid sind. Wie zuvor diskutiert (vgl. Kapitel 2.2) unterscheiden sich die Ansichten allerdings in Hinblick auf die Feinheiten des vorgeschlagenen Reaktionsnetzes, die von Saleh und Wachs /72/ überwiegend auf unterschiedliche Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden. Li /44/ hat in seinen Modellrechnungen zusätzlich die direkte Bildung von PSA aus o-Xylol berücksichtigt. MSA soll nach Ansicht mehrerer Autoren stets in einer Folgereaktion aus PSA entstehen.

Die Quelle des  $\text{CO}_x$  wird in der Literatur ebenfalls kontrovers diskutiert. Nobbenhuis et al. /74//41/ meinen, daß zumindest im Falle ihrer Untersuchungen in einem rückvermischten System, ein Teil des  $\text{CO}_x$  durch Weiteroxidation von PSA gebildet wird. Dagegen behaupten Boag et al. /42/, daß  $\text{CO}_x$  direkt aus o-Xylol entsteht. Saleh und Wachs /25/ meinen ebenfalls, daß  $\text{CO}_x$  überwiegend aus o-Xylol entsteht, wobei es direkt oder auch durch Oxidation von primär gebildeten Teerprodukten gebildet werden kann. Auch Dias et al. /57/ führen diese Teerprodukte, die überwiegend bei niedrigen Temperaturen und niedrigen o-Xylolumsätzen gebildet werden, als  $\text{CO}_x$ -Quelle auf. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung von Teerprodukten nicht näher untersucht, da sie aufgrund der gewählten Bedingungen vernachlässigbar klein war. Die  $\text{CO}_x$ -Menge veränderte sich kaum mit steigendem o-Xylolgehalt und nahm nur wenig zu mit steigendem Sauerstoffgehalt. Es kann somit keine eindeutige Aussage über die  $\text{CO}_x$ -Quelle gemacht werden. Sowohl o-Xylol als auch alle partiell oxidierten Produkte müssen in Betracht gezogen werden.

In Abb. 5-3 ist die Selektivität der PSA-Bildung als Funktion des Umsatzes an o-Xylol bei konstanter Temperatur, konstantem Sauerstoffmolenbruch und konstantem o-Xyloleintrittsmolenbruch aufgetragen. Um verschiedene Umsätze zu erzielen mußte die Katalysatormasse im System variiert werden. Da jeder Punkt in der Abbildung somit aus einer anderen Meßreihe stammt, ist eine kleine Streuung unvermeidbar.

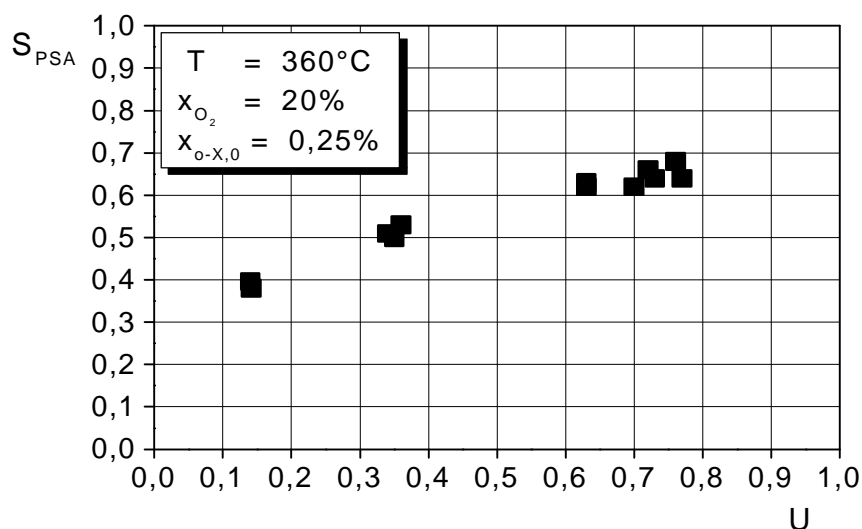


Abb. 5-3: Selektivität zu PSA als Funktion des o-Xylolumsatzes bei Variation der Katalysatormasse

Die Selektivität zu PSA steigt mit steigendem Umsatz an. Sie erreicht Werte zwischen 60 und 70 % bei Umsätzen zwischen 60 und 80 %. Diese Werte sind etwas niedriger als manche, die in der Literatur zu finden sind. Wachs et al. /14/ und Bond et al. /20/ haben an Katalysatoren mit einem ähnlichen Vanadiumoxidgehalt Selektivitäten von 75 % bei fast vollständigem Umsatz erreicht. Und im Fall von industriellen Katalysatoren /73/ werden Selektivitäten von 75 bis 80 % bei vollständigem Umsatz erzielt. Die Gründe dafür liegen zum Teil in der Reaktorkonfiguration: im rückvermischten System wird PSA, das bei hohen Umsätzen in großen Mengen vorliegt, zum Teil weiteroxidiert, dadurch sinkt die Selektivität. Auch Nobbenhuis et al. /74//41/ stellten dies fest. Sie erzielten Selektivitäten von 60 bis 65 % bei einem Umsatz von 85 bis 95 %, wobei die Selektivität zu PSA mit zunehmendem o-Xylolumsatz bis zu einem Maximum bei 90 bis 95 % anstieg. Li /44/ beobachtete einen Anstieg der Selektivität mit zunehmendem Umsatz bis zu einem Maximum von 70 bis 75 % bei 98 %. Wachs et al. /72/ registrierten im Umsatzbereich zwischen 50 und 100 % eine gleich hohe Selektivität von ca. 70 %. Die Selektivitäten, die im Rahmen dieser Arbeit erreicht wurden, sind somit mit den Literaturwerten vergleichbar, denn die Extrapolation der Meßwerte läßt bei Umsätzen oberhalb 90 % Selektivitäten von über 70 % erwarten.

Der Verlauf der Reaktorselectivität zu PSA wie er in Abb. 5-3 gezeigt wird, ist typisch für die Bildung über Zwischenprodukte, wenn auch die direkte Oxidation von o-Xylol zu PSA nicht ausgeschlossen werden kann.

Wie man aus Abb. 5-2 ersieht, werden die höchsten o-Xylol-Umsätze bei kleinen o-Xylolkonzentrationen erhalten. Dies läßt darauf schließen, daß die Reaktion gebrochener Ordnung bezüglich der o-Xylolkonzentration ist und wird durch Abb. 5-4 bestätigt, in der die Geschwindigkeit der Umsetzung von o-Xylol gegen den o-Xylolmolenbruch aufgetragen ist.  $\Delta \dot{n}_{o-X}$  ist dabei auf die Masse an Vanadiumoxid bezogen.



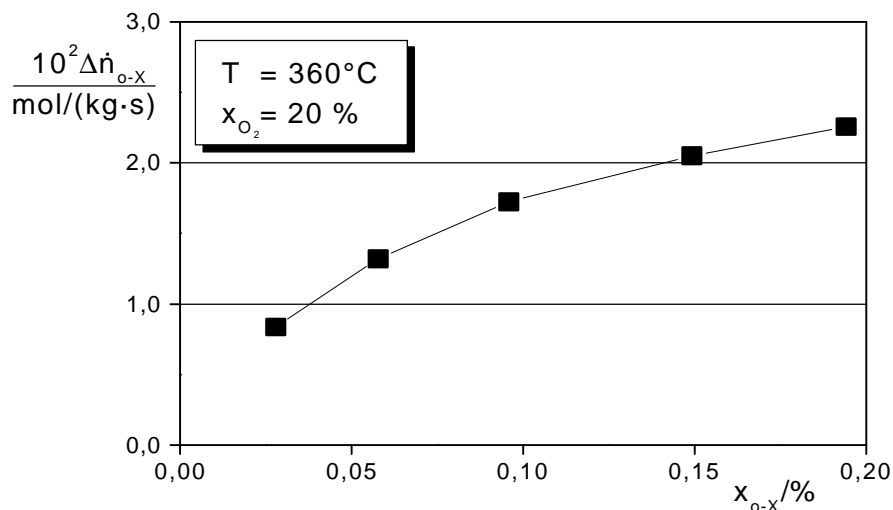


Abb. 5-4 : o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase

Man beobachtet, daß die Werte auf einer gekrümmten Linie liegen, die mit zunehmendem o-Xylolmolenbruch abzissenparallel wird. Dieser Verlauf der Umsetzungsgeschwindigkeit stimmt mit der Form der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung überein, die Li /44/ bei einer detaillierten kinetischen Untersuchung der partiellen Oxidation von o-Xylol gefunden hat:

$$r_1 = \frac{k \cdot c_{o-X}}{1 + K \cdot c_{o-X}} \quad (5.1)$$

Die Verläufe der Sauerstoffaktivität in Abb. 5-1 und Abb. 5-2 zeigen, daß an der Phasengrenze beim Übergang zwischen dem Existenzbereich der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Phase und dem Existenzbereich der  $\text{V}_2\text{O}_4$ -Phase weder sprunghafte Änderungen der Sauerstoffaktivität noch Hystereseerscheinungen zu beobachten sind. Der stetige Phasenübergang am Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysator wurde auch schon bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden am gleichen Katalysatorsystem beobachtet /6/ und scheint charakteristisch für den Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysator zu sein. Die Tatsache, daß Vanadium oxidische Phasen bildet, in denen unterschiedliche Oxidationsstufen nebeneinander bestehen und die auf einfache Weise ineinander übergehen können, macht Vanadiumoxid zu einem geeigneten Katalysator für partielle Oxidationen. In der Literatur werden neben den Vanadiumoxidphasen  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_2\text{O}_4$  weitere Phasen mit intermediärem Sauerstoffgehalt,

nämlich  $V_3O_7$  und  $V_6O_{13}$  /75//76/, sowie sauerstoffreiche und vanadiumreiche feste Lösungen innerhalb dieser Phasengebiete /76/ erwähnt. Haber et al. /77//78/ benutzen den Begriff von nicht stöchiometrischen Phasen mit der Summenformel  $V_2O_{5-x}$ . Sie entstehen unter reduzierenden Bedingungen aus  $V_2O_5$  durch Bildung von Sauerstoffleerstellen im Kristall. Je nach Reduktionsbedingungen kann sich die  $V_6O_{13}$ - oder die  $V_2O_4$ -Phase bilden. Die folgende Abbildung zeigt ein Phasendiagramm des Vanadiumoxids, in dem auch die  $V_6O_{13}$ -Phase aufgeführt ist. Leider konnten keine thermodynamischen Daten für diese Phase gefunden werden. Trotzdem wird die Fähigkeit des Vanadiums, verschiedene Oxide zu bilden, deutlich sichtbar.

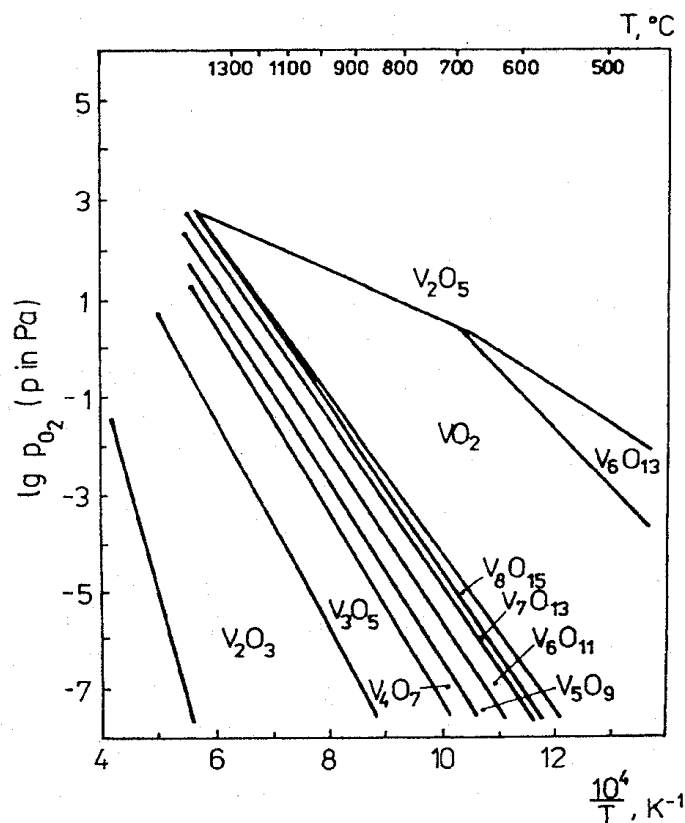


Abb. 5-5: Phasendiagramm des Systems Vanadium/Sauerstoff aus /77/

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Sauerstoffaktivitäten gemessen, die nahe an der  $V_2O_5$ - $V_2O_4$ -Phasengrenze liegen. Somit sind wahrscheinlich sowohl  $V^{5+}$  als auch  $V^{4+}$ -Spezies vorhanden. In der Literatur werden über den Oxidationszustand des Vanadiumoxids im Katalysator verschiedene Meinungen vertreten, vor allem was die Oxidationsstufe des Vanadiums in der sogenannten Monolage betrifft. Der Begriff der Monolage wird nicht nur für die eine theoretische Monolage benutzt, wie sich aus den Berechnungen ergibt, sondern für die

Vanadiumoxid-Menge, die die Titanoxidoberfläche gerade komplett bedeckt, ohne daß sich zusätzlich Vanadiumoxidkristalle bilden. Manche Autoren /20//79/ behaupten diese Monolage, die nicht in einer Ammoniaklösung oder Schwefelsäure löslich ist, enthielte nur  $V^{5+}$ -Spezies. Viele Untersuchungen unter Verwendung verschiedener Charakterisierungs-techniken wie z.B. der chemischen Analyse /80//24//81/, ESR-Messungen /24//81//82/ und der UV-VIS-Spektroskopie /83//84/ haben aber gezeigt, daß Vanadium sogar in frisch an Luft kalzinierten Katalysatoren zum Teil reduziert ist. Mit zunehmendem Vanadiumoxidgehalt im Katalysator nimmt der gesamte Reduktionsgrad ab. So sind sich die meisten Autoren einig, daß die Vanadium-Spezies, die sich in einer Ammoniaklösung oder Schwefelsäure lösen läßt, überwiegend aus  $V^{5+}$  besteht.

Die Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren verändern ihre physikalischen, chemischen und damit verbundenen katalytischen Eigenschaften unter den Reaktionsbedingungen der partiellen Oxidation von o-Xylol. Centi et al. /24//81/ führten detaillierte Untersuchungen der Ausbildung eines Katalysators während der Reaktion durch. Der Katalysator wurde durch mechanisches Mischen der zwei Oxide hergestellt, und IR-spektroskopische Messungen zeigten die Existenz von kristallinem Vanadiumoxid im frischen Katalysator an. Die zugeordnete IR-Bande wurde unter Reaktionsbedingungen mit zunehmender Reaktionszeit kleiner, dafür tauchten zwei andere Banden auf, und gleichzeitig konnte mit Hilfe von XRD-Messungen der schnelle Rückgang der Intensität der Peaks für kristallines Vanadiumoxid schon nach wenigen Stunden unter Reaktionsbedingungen festgestellt werden. Eine chemische Analyse des gebrauchten Katalysators zeigte die Reduktion des Vanadiumoxids an. Die Oxidationsstufe, die sich nach Erreichen von stationären Bedingungen ausgebildet hatte, entspricht einer  $V_3O_7$ -Phase, die aber mit XRD-Messungen nicht detektierbar war. Die formale Oxidationsstufe des Vanadiumoxids beträgt dann 4,7. Gasior et al. /80/ stellten an gebrauchten Katalysatoren ebenfalls eine formale Wertigkeit von 4,7-4,8 fest.

Betrachtet man die Abhängigkeit von Sauerstoffaktivität und Sauerstoffverbrauchs-geschwindigkeit von der o-Xylolkonzentration, dann beobachtet man deutlich die gegenseitige Beeinflussung.

In der in Abb. 5-6 gewählten Darstellung verhalten sich beide Größen praktisch spiegelbildlich zu einander.

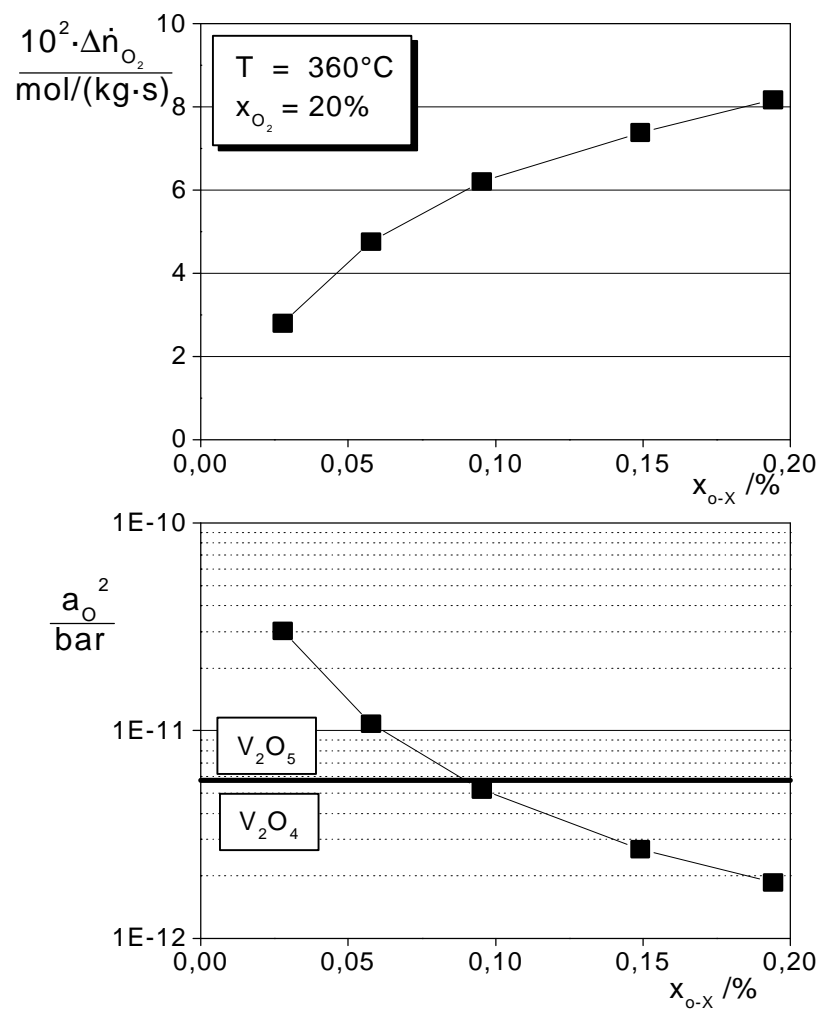


Abb. 5-6: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase

Dieses Verhalten ist erstmals von Brück /6/ bei der Untersuchung der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden an Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren beobachtet worden, tritt aber ebenfalls bei partiellen Oxidationen auf, wie Estenfelder /7/ bei der Bildung von Acrylsäure an einem oxidischen Mehrkomponentenkontakt gezeigt hat.

In der Abb. 5-7 ist diese Abhängigkeit deutlich zu sehen:

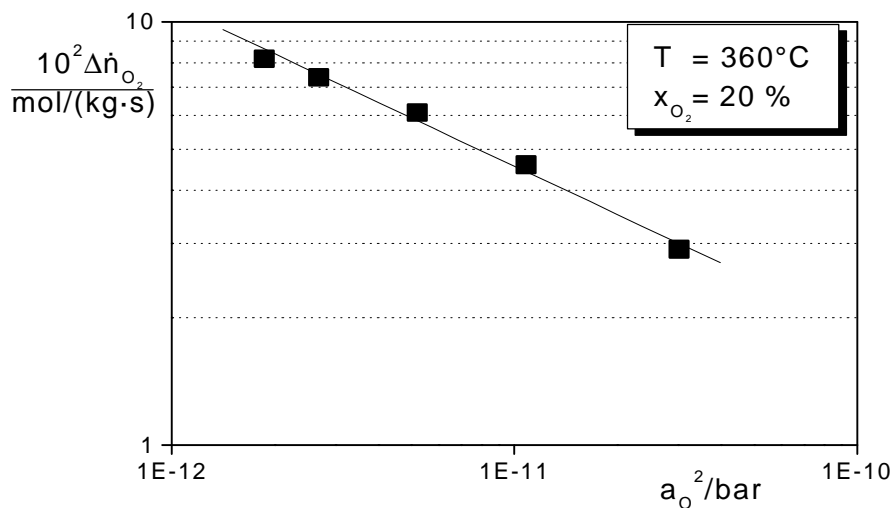


Abb. 5-7: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität

Bei der doppeltlogarithmischen Auftragung erkennt man den linearen Zusammenhang zwischen Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität.

Deuten lässt sich dieser Zusammenhang zwischen  $a_{O_2}$  und  $\Delta \dot{n}_{O_2}$  mit dem Modell der Sauerstoffübertragung von Wagner und Hauffe /85/ bzw. Mars und van Krevelen /45/. Hiernach wird der oxidische Katalysator in einem ersten Schritt durch einen Sauerstoffakzeptor unter Bildung von gasförmigen Oxidationsprodukten reduziert. In einem zweiten Schritt wird der reduzierte Katalysator durch Sauerstoff aus der Gasphase oxidiert. Die im stationären Zustand gleich große Geschwindigkeit beider Teilreaktionen bestimmt dabei den stationär stabilen Wert der Sauerstoffaktivität im Katalysator. Dieser prinzipielle Zusammenhang ist bereits im Kapitel 3.1 dargestellt worden.

Im vorliegenden Fall der partiellen Oxidation von o-Xylol an Vanadiumoxid/Titanoxid ist die Geschwindigkeit, mit der der oxidische Katalysator reduziert wird, durch die Geschwindigkeit der Umsetzung von Sauerstoff gegeben. Der in allen Teilreaktionen umgesetzte Sauerstoff wird zunächst dem Festkörper entzogen und dann durch Sauerstoff aus der Gasphase ersetzt. Der Wert der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit entspricht, weil im stationären Zustand bestimmt, auch der Geschwindigkeit, mit der der oxidische Katalysator durch den Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert wird. Veranschaulichen lässt sich dies, wenn man den Zusammenhang zwischen der Sauerstoffaktivität und den Geschwindigkeiten der Reduktion und Oxidation des Festkörpers schematisch darstellt. Die Form der Darstellung ist ähnlich der in Abb. 3-1 (siehe Kapitel 3.1).

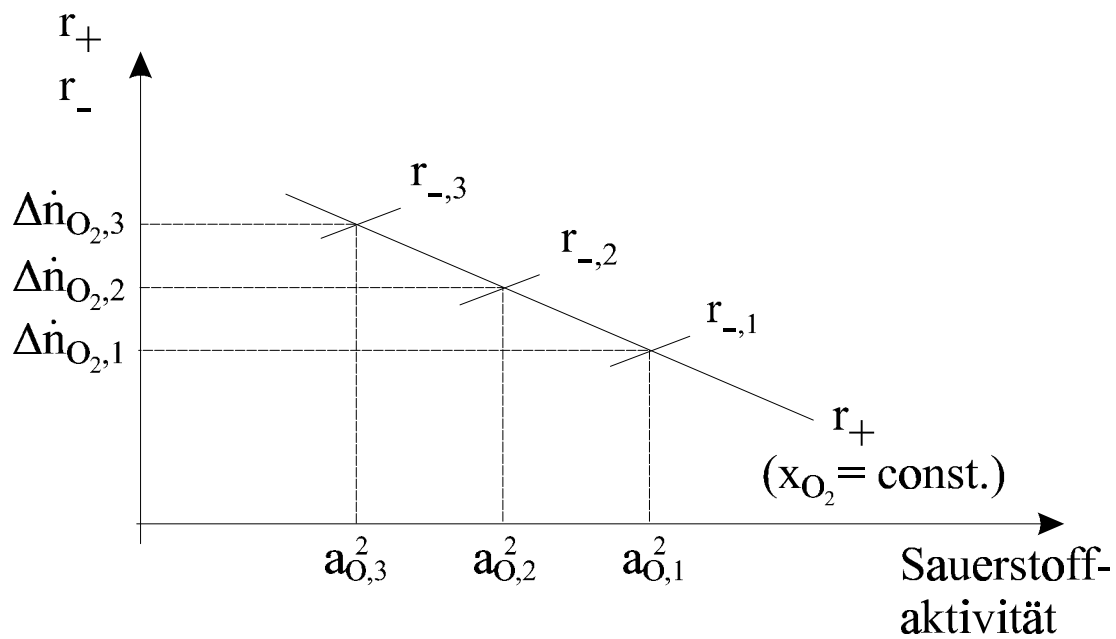


Abb. 5-8: Schematischer Verlauf von Sauerstoffaufnahme- und Sauerstoffabgabegeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität. Dargestellt für drei verschiedene Zusammensetzungen des Akzeptorsystems (o-Xylol), bei konstanter Temperatur und konstanten Sauerstoffgehalt der Gasphase

Aufgetragen als Funktion der Sauerstoffaktivität sind die Geschwindigkeiten, mit denen das Sauerstoffakzeptorsystem bei verschiedener Gasphasenzusammensetzung den Katalysator reduziert ( $r_{-,i}$ ), sowie die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff aus der Gasphase den oxidischen Katalysator reoxidiert ( $r_+$ ). Für die Geschwindigkeit  $r_+$  wird hier wie bei Mars und van Krevelen /45/ angenommen, daß diese nur von dem Sauerstoffgehalt im Festkörper und der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase abhängt. Hält man die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase konstant, so sollte  $r_+$  ausschließlich von dem Sauerstoffgehalt im Festkörper bestimmt sein. Bei verschiedenen Konzentrationen der Reaktanten im Akzeptorsystem und somit verschiedenen Verläufen der Reduktionsgeschwindigkeit  $r_-$  sollten die Schnittpunkte von  $r_-$  und  $r_+$  der Linie folgen, die die Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit des Katalysators vom Sauerstoffgehalt im Oxid beschreibt. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abb. 5-8 verdeutlicht. Er zeigt sich in gleicher Weise bei dem experimentellen Befund, der in Abb. 5-7 dargestellt ist.

Die Tatsache, daß sich der aufgrund dieses einfachen Modells der Sauerstoffübertragung zu erwartende Zusammenhang auch im Experiment zeigt, kann als Indiz dafür angesehen werden, daß das Modell die Realität in guter Weise beschreibt. Dieser Zusammenhang legt die stationär stabilen Betriebspunkte im Katalysator fest, die sich bei konstanter Sauerstoffkonzentration in

der Gasphase am Festkörper einstellen können. Man könnte hier auch von einer "Katalysatorkennlinie" oder angesichts des linearen Zusammenhangs bei doppeltlogarithmischer Darstellung auch von einer "Arbeitsgerade" des Katalysators sprechen. Es kann für die hier gewählten Bedingungen sogar angegeben werden, wie die Geschwindigkeit  $r_+$  von der Sauerstoffaktivität im Festkörper abhängt. Sie erweist sich als proportional zu  $(a_O^2)^{-0,4}$ .

Mars und van Krevelen /45/ führen bei ihrem Modell einen dimensionslosen Sauerstoffbedeckungsgrad zur Beschreibung des Sauerstoffgehalts am Katalysator ein. Dieser wird von ihnen definiert als die Zahl der vom Sauerstoff besetzten Gitterplätze an der Oberfläche des Katalysators, bezogen auf die Zahl der maximal für Sauerstoff zur Verfügung stehenden Gitterplätze. Der Bedeckungsgrad stellt bei den Autoren jedoch lediglich eine Modellgröße dar, die nicht gemessen werden kann. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wird der Oxidationsgrad des Katalysators mit Hilfe der unter Reaktionsbedingungen potentiometrisch bestimmten Sauerstoffaktivität charakterisiert. Während Mars und van Krevelen /45/ den Sauerstoffgehalt im Festkörper nur modellhaft beschreiben, kann im vorliegenden Fall eine echte Meßgröße zur Charakterisierung des Festkörpers angegeben werden.

Die dargestellten Ergebnisse der experimentellen Untersuchung zeigen somit, daß die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA an Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren mit dem Modell der Sauerstoffübertragung, also einem Redox-Mechanismus unter Beteiligung des im Festkörper gebundenen Sauerstoffs, beschrieben werden kann. Mit der in dieser Arbeit angewandten Methode der Festkörperelektrolytpotentiometrie können somit die in der Literatur vielfach beschriebenen Vorstellungen, daß die Umsetzung von o-Xylol zu PSA einem Redoxmechanismus folgt, bestätigt werden.

Die Tatsache, daß die Sauerstoffaktivität mit der insgesamt verbrauchten Sauerstoffmenge korreliert, bedeutet, daß sich der Katalysator bei der potentiometrischen Bestimmung der Sauerstoffaktivität homogen darstellt. Dies ist erstaunlich, wenn man bedenkt, daß verschiedene Vanadiumoxidstrukturen in den Katalysatoren vorliegen sollten. Dabei wird in der Literatur vermutet, daß sich diese unterschiedlichen Vanadiumoxidspezies in ihren Redox Eigenschaften unterscheiden. Aufgrund der unterschiedlichen Vanadiumoxidspezies erwartet man auch konsequenterweise verschiedene Sauerstoffaktivitäten an diesen Vanadiumoxidspezies.

Für den Befund, daß die Sauerstoffaktivität und die massenbezogene Geschwindigkeit der Sauerstoffumsetzung dennoch in der gezeigten Weise zusammenhängen, bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten an. Entweder ist die Sauerstoffaktivität im gesamten Vanadiumoxid entgegen der oben aufgeführten Überlegungen ausgeglichen - dies setzt allerdings eine ausreichend hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs im Vanadiumoxidgitter voraus -, oder die potentiometrisch bestimmte Sauerstoffaktivität stellt einen Mittelwert der verschiedenen tatsächlich eingestellten Sauerstoffaktivitäten im Vanadiumoxid dar. Im letzteren Fall wäre die Struktur des Vanadiumoxids am Ort der potentialbestimmenden Reaktion repräsentativ für das gesamte Vanadiumoxid in der Katalysatorschicht. Nur so ist vorstellbar, daß die mittlere Sauerstoffaktivität an der Dreiphasengrenzlinie oder der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt mit der in der gesamten Katalysatorschicht umgesetzten Sauerstoffmenge korreliert. Welche der beiden möglichen Erklärungen für den beobachteten Zusammenhang zwischen Sauerstoffaktivität und Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit zutreffend ist, kann hier jedoch nicht entschieden werden.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse belegen, daß die simultanen kinetischen und potentiometrischen Messungen mit den Angaben aus der Literatur weitgehend übereinstimmen. Dies gilt gleichermaßen für den Reaktionsablauf wie für den Katalysatorzustand (teilweise Reduktion), bei dem bestätigt wird, daß kein vorgelagertes Sauerstoffsorptionsgleichgewicht vorliegt. Die potentiometrischen Messungen lassen sich mit Hilfe der Vorstellung der Sauerstoffübertragung /45//85/ zwanglos erklären, wobei ein einfacher Zusammenhang zwischen der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und der Sauerstoffaktivität im Katalysator im Betriebszustand besteht.

Nachfolgend werden nunmehr die Einflüsse und Abhängigkeiten der Katalysatorzusammensetzung und -präparation aufgezeigt.



## 5.2 Einfluß des Vanadiumoxidgehalts

In der Literatur wird oft ein Vanadiumoxidgehalt von 7 Gew.% als gut geeignet für die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA vorgeschlagen. Um mögliche Ursachen dafür zu finden, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit simultane Messungen von Kinetik und Sauerstoffaktivität an Katalysatoren mit unterschiedlichem Vanadiumoxidgehalt durchgeführt.

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse, die an den Katalysatoren mit unterschiedlichem Vanadiumoxidanteil erhalten wurden, dargestellt. Die Bezeichnung der Katalysatoren gibt den Anteil an Vanadiumoxid der Aktivkomponenten an. Es wurden jeweils ca. 0,3 g der Katalysatoren K5 bis K20 und ca. 0,5 g der Katalysatoren K1 und K2 eingesetzt.

In Abb. 5-9 sind die auf die Vanadiumoxidmasse im Katalysator bezogenen Umsetzungsgeschwindigkeiten von o-Xylol und Sauerstoff sowie die Sauerstoffaktivität als Funktion des Vanadiumoxidanteils des Katalysators aufgetragen. Es wurden Meßpunkte ausgesucht, bei denen sowohl der Sauerstoff- als auch der o-Xylolmolenbruch in der Gasphase an allen Katalysatoren ungefähr gleich groß war. Die Temperatur betrug 360°C, der Sauerstoffmolenbruch 20 % und der o-Xylolmolenbruch 0,15 - 0,16 %.

Die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit ist am Katalysator K7 am höchsten. Ab 2 Gew.%  $V_2O_5$  ist eine Zunahme der o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit mit steigendem Vanadiumoxidgehalt bis 7 Gew.% zu beobachten, bei höheren  $V_2O_5$  Gehalte nimmt die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit wieder ab. Der Katalysator K1 scheint eine Sonderstellung einzunehmen.

Im mittleren Diagramm ist die Sauerstoffaktivität aufgetragen, die dickere abszissenparallele Linie markiert die Grenze an der beide Phasen,  $V_2O_5$  und  $V_2O_4$ , stabil koexistieren können. Die Werte der Sauerstoffaktivität befinden sich für alle Katalysatoren, mit Ausnahme der Katalysatoren K1 und K7, im Existenzbereich der  $V_2O_5$ -Phase. Die Sauerstoffaktivität ist am Katalysator K1 deutlich niedriger als an den anderen Katalysatoren.

Im unteren Diagramm ist die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit aufgetragen. Wie schon an der o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit zu erkennen war, sind die Katalysatoren K1 und K7 die aktivsten Katalysatoren, die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit ist an diesen Katalysatoren am höchsten, wobei sie am Katalysator K1 doppelt so hoch ist wie am Katalysator K7.

Die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und die Sauerstoffaktivität beeinflussen sich gegenseitig. Die Zunahme der pro Zeiteinheit am Katalysator umgesetzten Menge an Sauerstoff geht mit einer Abnahme der Sauerstoffaktivität im Katalysator einher. Somit wird die Sauerstoffaktivität gewissermaßen spiegelbildlich zur Umsetzungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs abgebildet, ähnlich wie im Kapitel 5.1 aufgezeigt. Die hohe Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit am Katalysator K1 korreliert mit der niedrigen Sauerstoffaktivität an diesem Katalysator.

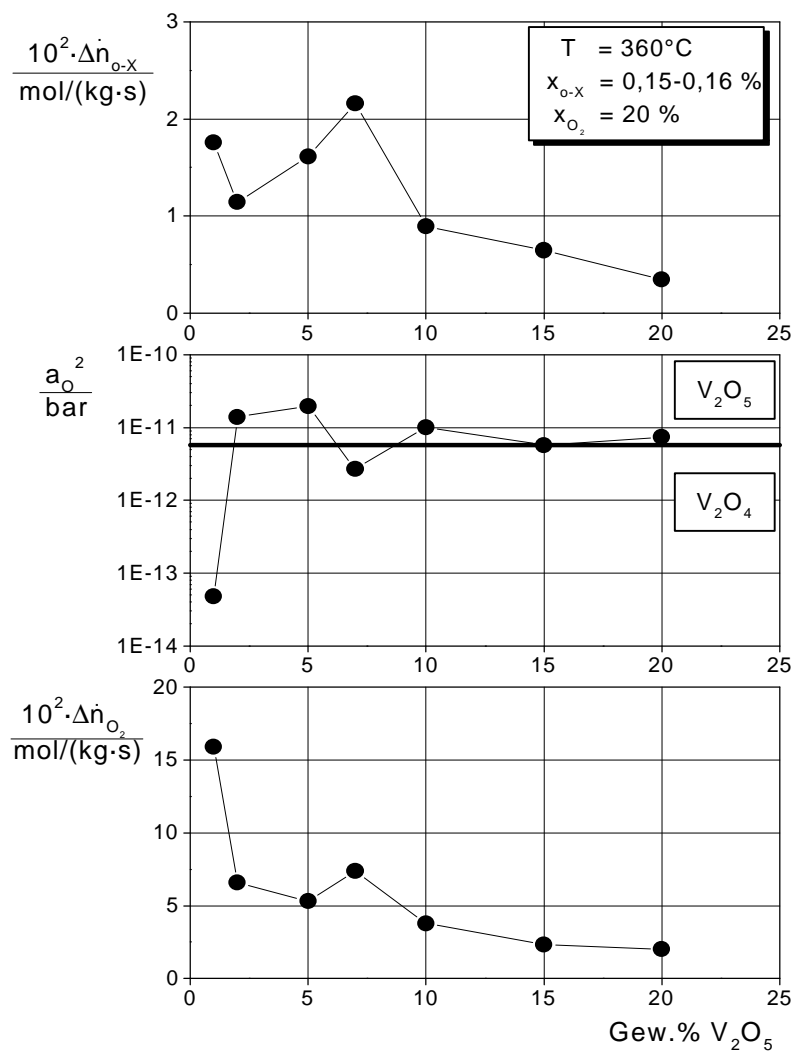


Abb. 5-9: o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des Vanadiumoxidanteils

Der Einfluß des Vanadiumoxidanteils auf die Aktivität des Katalysators läßt sich mit Hilfe einer modellhaften Beschreibung der Strukturevolution des Vanadiumoxids auf dem Titanoxid deuten. Ausgehend von geringem Vanadiumoxidanteil bilden sich vereinzelte monodisperse

VO<sub>x</sub>-Spezies auf dem Titandioxid, die mit zunehmender Beladung mit Vanadiumoxid in eine im Idealfall geschlossene das Titandioxid vollständig bedeckende monomolekulare Schicht übergehen. Bei höherer Beladung mit Vanadiumoxid bildet sich amorphes Vanadiumoxid aus, das ungleichmäßig auf der monomolekularen Schicht verteilt ist. Dieses amorphe Vanadiumoxid zeichnet sich durch seine hohe Fehlordnung aus. Wird der Vanadiumoxidanteil über das Vierfache der Monoschichtkapazität erhöht, so zeigen sich kleine nadelförmige V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kristalle, die aus der amorphen Schicht herausragen (vgl. Abb. 2-1, S. 11).

Haber et al. /10/ führen die günstige katalytische Wirksamkeit des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> bezüglich der partiellen Oxidation des o-Xylols zurück auf die Eigenschaft dieser monomolekularen, dispergierten, kristallographisch sehr einheitlichen Vanadiumoxidschicht, Sauerstoff leicht abspalten und wieder aufnehmen zu können.

Gasior et al. /80/ haben Katalysatoren mit verschiedenen Vanadiumoxidanteilen durch Imprägnierung des TiO<sub>2</sub> (Anatas, geringe spezifische Oberfläche) mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub> und Kalzinierung bei 500°C hergestellt und Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit des Vanadiumoxidanteils untersucht. Bei einer Reaktionstemperatur von 350°C haben sie einen starken Anstieg des Umsatzes zwischen 0,4 und 1 Gew.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 50 auf fast 100 % festgestellt. Die Selektivität zu C<sub>8</sub>-Produkten stieg von 50 auf 70 % und die Selektivität zu CO<sub>x</sub> fiel von 40 auf 25 %. Eine weitere Erhöhung der Vanadiumoxidmenge bis 20 % bewirkte keine Veränderungen des Umsatzes oder der Selektivitäten.

Wachs et al. /14/ haben Katalysatoren nach der Präparationsmethode hergestellt, die auch zur Herstellung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Aktivkomponente benutzt wurde. Sie untersuchten die Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften vom Vanadiumoxidgehalt im Katalysator. Sie stellten eine Verbesserung der katalytischen Aktivität zwischen 1,5 und 2 Gew.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fest. Die Selektivität zu C<sub>8</sub>-Produkten stieg von 20 auf 80 %. Die Selektivität blieb konstant bis 7 Gew.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Eine weitere Erhöhung des Vanadiumoxidgehalts bewirkte eine Verminderung der Selektivität. Ihrer Meinung nach ist die Monolage bei 2 Gew.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> voll ausgebildet. Die Erhöhung des Vanadiumoxidanteils bis 7 Gew.% führt zur Ausbildung kleiner Kristalle, deren Oberfläche aber in Vergleich zur Oberfläche der Monolage vernachlässigbar klein ist, und die deswegen die katalytischen Eigenschaften wenig beeinflussen. Erst bei höheren Mengen an Vanadiumoxid bilden sich große Kristalle. Diese sollen weniger aktiv sein als die Vanadiumspezies in der Monolage.

Die Menge an Vanadiumoxid, die gebraucht wird, damit sich eine Monolage mit den aktiven Zentren auf der Trägeroberfläche ausbildet, scheint von der Präparationsmethode tatsächlich

stark abzuhängen. Grzybowska /34/ hat in einem Übersichtsartikel kurz unveröffentlichte Daten ihrer Arbeitsgruppe erwähnt. Sie haben Katalysatoren mit unterschiedlichen Vanadiumoxidgehalten nach verschiedenen Präparationsmethoden hergestellt. Die Abhängigkeit der Selektivität zu PSA vom Vanadiumoxidgehalt des Katalysators wurde ermittelt. Dabei stellten die Autoren Unterschiede zwischen den verschiedenen Präparationsmethoden fest.

Eine weitere wichtige Einflußgröße für die Ausbildung der Monolage ist die Reinheit des verwendeten Titanoxid. So haben Wachs et al. /86/ festgestellt, daß die Vanadiumoxidgehaltmenge die notwendig ist, um auf einer verunreinigten  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche die Ausbildung einer Monolage zu ermöglichen, zwei bis vier mal so groß sein kann wie die, die benötigt wird, um diese auf eine reine Modell-Oberfläche zu erzielen.

Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysatoren wird das Maximum der Umsetzungsgeschwindigkeit des o-Xylols bei einem Vanadiumoxidanteil von 7 Gew.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  erreicht. Theoretisch sollten 1,5 Gew.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  für die Ausbildung der Monolage ausreichen, aber aus den schon besprochenen Gründen (Präparationsmethode, Unreinheit der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche) kann sich die geschlossene monomolekulare Vanadiumoxidschicht im vorliegenden Fall anscheinend erst bei einem Gehalt von 7 Gew.% ausbilden. Läßt man den Katalysator K1 außer Acht, so steigt die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit mit zunehmenden Vanadiumoxidgehalt an. Bei 7 Gew.% wird ein Maximum erreicht. Bis zu diesem Maximum steigt die Aktivität, da sich mit steigendem Vanadiumoxidanteil immer mehr der zuerst vereinzelt auftretenden monodispersen  $\text{VO}_x$ -Spezies bilden. Nach dem Maximum sinkt die Aktivität mit weiter steigendem Vanadiumoxidanteil wieder ab, weil sich amorphe Vanadiumoxidstrukturen bilden, an denen die Sauerstoffübertragung nicht mehr in dem Maße stattfinden kann, wie an der kristallographisch sehr einheitlichen Vanadiumoxidmonoschicht. Die BET-Oberfläche der Aktivkomponenten nimmt auch im Bereich zwischen 7 und 20 Gew.% Vanadiumoxid zu (vgl. Tab. 4-1).

Der Katalysator K1 scheint eine Sonderstellung einzunehmen. An diesem Katalysator wird sehr viel Sauerstoff verbraucht, o-Xylol dagegen weniger, möglicherweise eine Folge der freien  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche, die die Totaloxidation begünstigt /14/. Dies würde bedeuten, daß an diesen Kontakt auch an  $\text{TiO}_2$  eine Umsetzung stattfindet und die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit deshalb so hohe Werte annimmt, weil sie auf die geringe Masse  $\text{V}_2\text{O}_5$  bezogen wird.

In der folgenden Abbildung ist das Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten von Sauerstoff und o-Xylol, als Maß für die Selektivität der Reaktionsführung, als Funktion des o-Xylolmolenbruchs bei konstantem Sauerstoffmolenbruch in der Gasphase aufgetragen.

Am Katalysator K7 ist das Verhältnis weitgehend unabhängig vom o-Xylolgehalt der Gasphase, es werden durchweg Werten um 3,5 erhalten. Wie im Kapitel 4.4 erläutert wurde, wird bei der ausschließlichen Bildung von PSA ein Wert von 3 erhalten. Am ungünstigsten ist das Verhältnis am Katalysator K1, an diesem Katalysator werden die höchsten Werte gemessen.

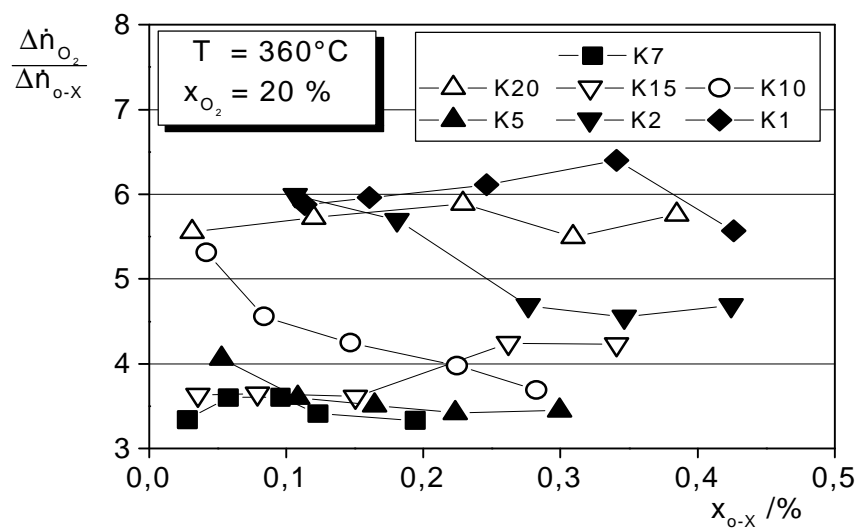


Abb. 5-10: Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten als Funktion des o-Xylolmolenbruchs

Auch in Abhängigkeit vom Sauerstoffmolenbruch der Gasphase ist das Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten am Katalysator K7 am günstigsten. Die höchsten Werte werden wiederum am Katalysator K1 gemessen und auch am Katalysator K20 werden durchweg hohe Werte erreicht.

Der Katalysator K7 weist somit die höchsten o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeiten und die günstigsten Werte des Verhältnisses von Sauerstoff- zu o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit auf. Damit verbunden sind hohe Werte der Selektivität zu PSA, wie im folgenden gezeigt wird.

In Abb. 5-11 sind der Umsatz an o-Xylol und die Selektivitäten jeweils zu PSA und zu  $\text{CO}_x$  als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase bei einer Temperatur von  $360^\circ\text{C}$  und konstantem Sauerstoffmolenbruch aufgetragen. Diese Größen sind repräsentativ für die Produktverteilung, weil PSA und  $\text{CO}_x$  die Hauptprodukte sind. Sowohl die Zwischenprodukte Phthalid und o-Tolualdehyd als auch das Folgeprodukt MSA werden nur in sehr geringen Mengen gebildet.

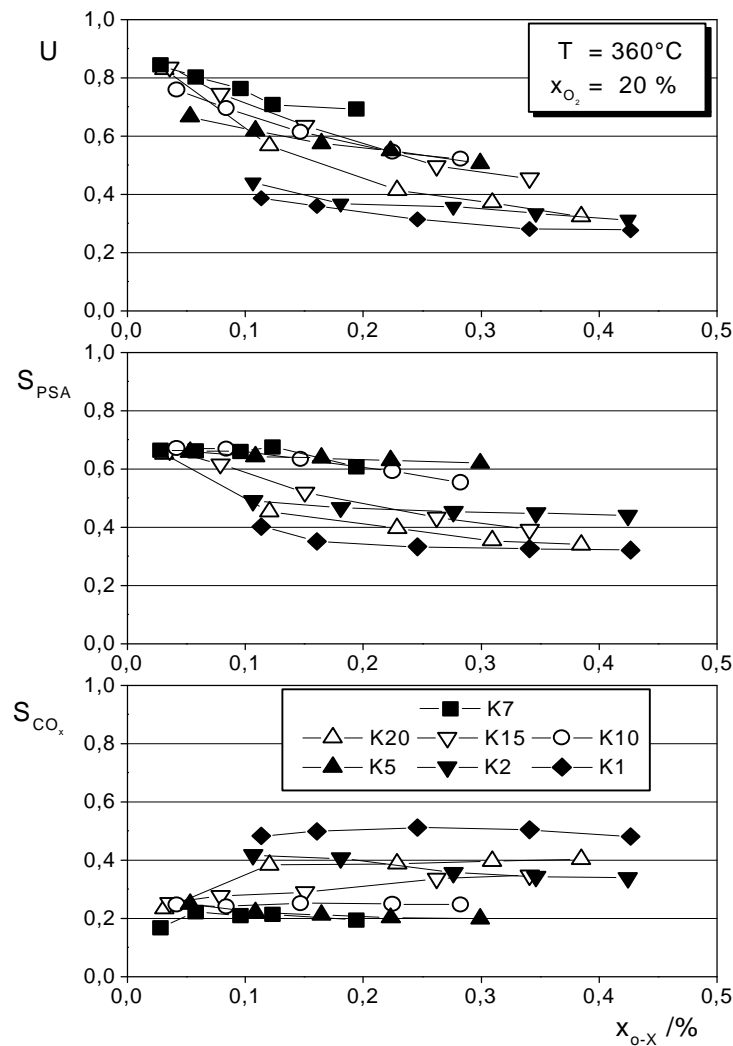


Abb. 5-11: Umsatz an o-Xylol, Selektivität zu PSA und Selektivität zu  $\text{CO}_x$  als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase

Der o-Xylolumsatz, aufgetragen im oberen Diagramm, nimmt an allen Katalysatoren mit steigendem o-Xylolmolenbruch ab. Am höchsten ist der Umsatz am Katalysator K7 und am niedrigsten am Katalysator K1. Bei sehr niedrigen Molenbrüchen ist am Katalysator K20 der Umsatz sehr hoch, dieser nimmt aber sehr steil mit steigendem Molenbruch ab.

Im mittleren Diagramm ist die Selektivität zu PSA aufgetragen. Die höchsten Werte werden an den Katalysatoren K7, K5 und K10 erreicht, diese sind auch weitgehend unabhängig vom o-Xylolgehalt der Gasphase. An den Katalysatoren K15 und K20 werden nur bei geringen o-Xylolmolenbrüchen hohe Werte der Selektivität erreicht, diese nehmen aber stark mit steigendem o-Xylolmolenbruch ab. Am Katalysator K1 ist die Selektivität zu PSA am niedrigsten. Im unteren Diagramm ist die Selektivität zu  $\text{CO}_x$  aufgetragen. Die niedrigsten Werte werden an den Katalysatoren K7 und K5 gemessen. Am Katalysator K1 werden die höchsten Werte gemessen.

Auch bei der Variation des Sauerstoffmolenbruchs werden die höchsten Umsätze am Katalysator K7 und die niedrigsten am Katalysator K1 erreicht. Die Selektivität zu PSA ist wiederum an den Katalysatoren K7 und K5 am höchsten und am Katalysator K1 am niedrigsten. An den Katalysatoren mit geringem Vanadiumoxidanteil bis 7 Gew.% ist keine Abhängigkeit der Selektivität zu PSA von dem Sauerstoffmolenbruch zu beobachten. An den Katalysatoren K10 und K15 nimmt die Selektivität zwischen 5 und 15 % Sauerstoff leicht zu. Eine stärkere Zunahme erfährt die Selektivität zu PSA am Katalysator K20 oberhalb 20 % Sauerstoff. Die Selektivität zu  $\text{CO}_x$  ist an den Katalysatoren K5, K7 und K10 am niedrigsten und am Katalysator K1 am höchsten.

Die Abb. 5-12 zeigt den schon am Beispiel des Katalysators K7 aufgezeigten Zusammenhang zwischen Sauerstoffaktivität und Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit.

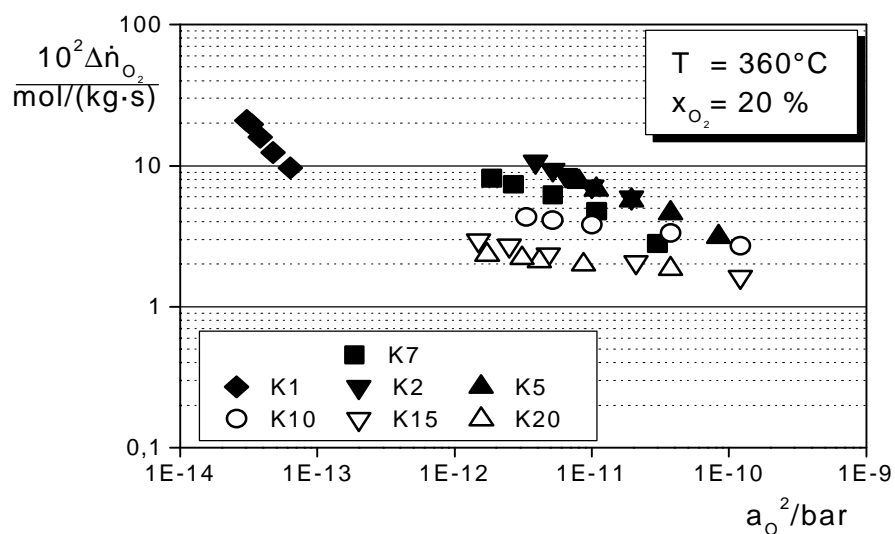


Abb. 5-12: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß der Katalysator K1 eine Sonderstellung einnimmt und völlig anderer Natur ist als die anderen Kontakte. Sie weisen gleichzeitig darauf hin, daß jeder Katalysatorzusammensetzung eine „Kennlinie“ zugeordnet ist, wobei sich die einzelnen Linien mehr oder weniger unterscheiden. Sie zeigen schließlich, daß die Lage dieser „Kennlinie“ allein keinen Hinweis darauf zuläßt, welche Katalysatorzusammensetzung am geeignetsten ist, um eine hohe katalytische Aktivität mit einer hohen Selektivität zu PSA zu verbinden.

Die unterschiedlichen Steigungen der Geraden resultieren aus den unterschiedlichen Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten ( $r_+$ ) an den verschiedenen Katalysatoren.

Der Katalysator K7 hat sich tatsächlich als der beste Katalysator herausgestellt. Die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit ist an diesem Katalysator am höchsten, die Produktverteilung ist am günstigsten und vor allem behält der Katalysator diese guten Eigenschaften bei Variation vom o-Xylol- und vom Sauerstoffmolenbruch in weiten Bereichen bei.



### 5.3 Einfluß von Dotierungen

Mit Hilfe von Dotierungen wird versucht, die Eigenschaften von Katalysatoren zu verbessern. Trotz vieler Untersuchungen gibt es aber keinen direkten Beweis für ihre Wirkungsweise. Sie sollen die Säure-Base- und/oder die Redox-Eigenschaften der Katalysatoren beeinflussen.

Im Falle der Vanadiumoxid/Titanoxidkatalysatoren wird in der Literatur zwischen Dotierungen mit direkten Wechselwirkungen mit der Vanadiumoxidoberfläche und Dotierungen, die sich nur mit dem Titanoxid verbinden, unterschieden. Wachs et al. /86/ betrachten Phosphor, die Alkali- und Erdalkalimetalle als Vertreter der Gruppe mit direkten Wechselwirkungen mit der Vanadiumoxidoberfläche. Diese Elemente sollen die Vanadium-Sauerstoff-Bindungen beeinflussen und in der Lage sein, Mischoxide zu bilden. W, Nb, S, Si, Mo, Ni, Co, Fe sind typische Vertreter der Gruppe die nur indirekt die Struktur des Vanadiumoxids durch ihre Wechselwirkungen mit der Titanoxidoberfläche beeinflussen. Untersuchungen der Methanолоxidation durch Wachs et al. /87/ zeigten, daß die Dotierung mit  $K_2O$  die Vanadium-Sauerstoff-Bindung schwächt und somit zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität führt. Die Dotierung mit  $WO_3$  dagegen veränderte kaum die katalytischen Eigenschaften des Katalysators.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung von dotierten Katalysatoren durch verschiedene Forschungsgruppen sind aber sehr unterschiedlich und zum Teil widersprüchlich. So findet man bezüglich dem Einfluß von Kalium auf die Reduzierbarkeit von Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren mit Wasserstoff Berichte sowohl über einen inhibierenden /88//89/ wie auch über einen beschleunigenden /79/ Effekt. Verschiedene Charakterisierungsmethoden lassen unterschiedliche Interpretationsansätze bezüglich der Wechselwirkungen zwischen Promotoren und Katalysator zu. Zum Beispiel haben Nobbenhuis et al. /79/ eine Veränderung der Reduzierbarkeit des Katalysators durch die Dotierung mit K, Ba, Bi, W und Sn festgestellt, wobei Sn und Bi die Reduzierbarkeit deutlich erhöhen. Daraus haben die Autoren geschlossen, daß Wechselwirkungen zwischen Vanadium und allen Promotoren bestehen. Auf der anderen Seite blieb bei der Bestimmung der Säurestärke der erwartete Effekt durch die Dotierung mit Sn und W aus. Das spricht aber dafür, daß diese Promotoren sich nur mit dem Titanoxid verbinden und somit die Säure-Base-Eigenschaften des Vanadiums nicht beeinflussen, wie nach der Theorie von Wachs et al. /86//87/ zu erwarten wäre.

Inwieweit diese durch Dotierungen hervorgerufenen Veränderungen durch die simultan bestimmten Werte der Sauerstoffaktivität abgebildet werden, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht.

### 5.3.1 Alkalimetalldotierungen

Da Alkalimetalle häufig zur Dotierung der Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren für die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA verwendet werden, wurde zunächst der Einfluß der Alkalimetalloxide  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_2\text{O}$  untersucht. Li /44/ hatte in einer Untersuchung der Reaktion im Festbettreaktor eine geringfügig höhere Selektivität zu PSA an mit Cs dotierten Katalysatoren als an undotierten festgestellt. Makedonski et al. /90/ konnten mit Lithium dotierte Katalysatoren herstellen, deren gute Eigenschaften (hohe Aktivität und Selektivität zu PSA) mit denen von industriellen Katalysatoren vergleichbar sind.

In der vorliegenden Arbeit wurden Katalysatoren aus der Aktivkomponente, die 7 Gew.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  enthält, mit Lithium und Cäsium dotiert. Es wurden Katalysatoren mit 2 und 10 mol% Alkali bezogen auf Vanadium ( $n_D/n_V=0,02$  bzw.  $n_D/n_V=0,1$ ) hergestellt.

Die nächste Abbildung zeigt die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, die Sauerstoffaktivität und die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase bei  $360^\circ\text{C}$  und konstantem Sauerstoffmolenbruch von 20 % für den undotierten und für die dotierten Katalysatoren. Es wurden jeweils ca. 0,3g der Katalysatoren eingesetzt.

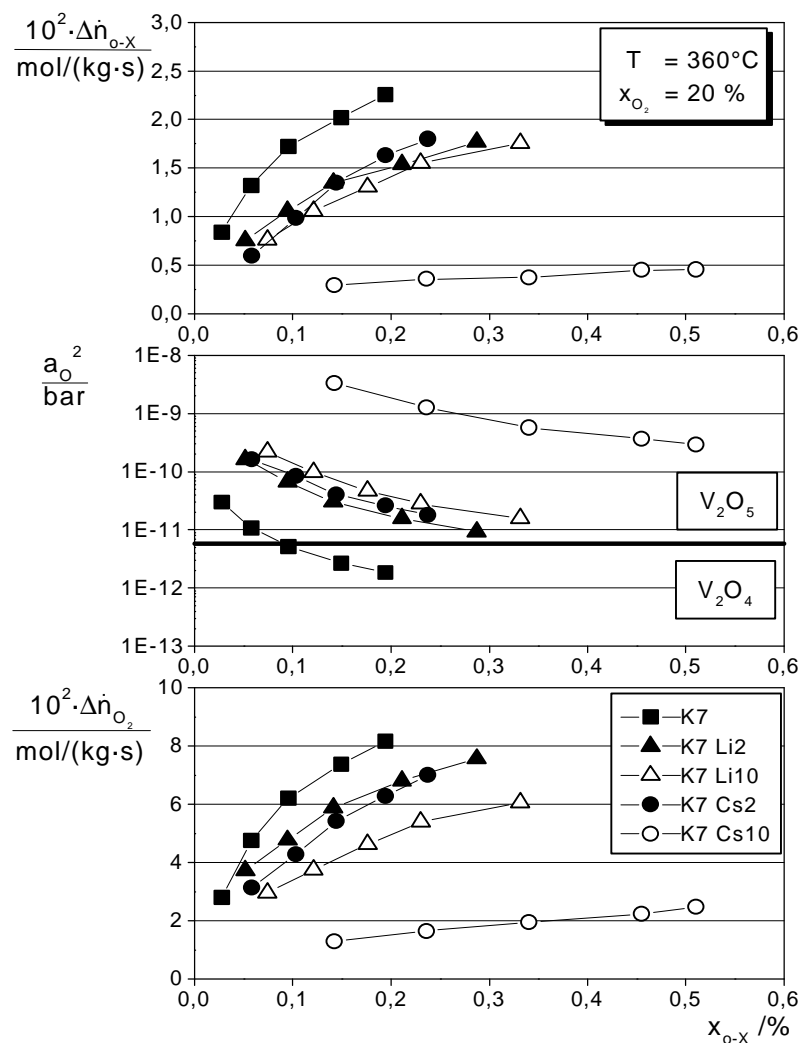


Abb. 5-13: o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit Li und Cs dotierten Katalysatoren

Der Katalysator K7 weist über dem gesamten Bereich die höchste Aktivität auf, während schon die Dotierung mit kleinen Mengen an Cs und Li, 2 mol% bezogen auf Vanadium, eine Verminderung bewirken.

Eine Erhöhung der Dotierungsmenge um das Fünffache, d.h. 10 mol% Alkali bezogen auf Vanadium, bewirkt bei Cs einen extremen Aktivitätsverlust. Bei der Dotierung mit Li ist keine weitere Veränderung der Aktivität erkennbar.

Im mittleren Diagramm ist die Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs dargestellt. Die abszissenparallele Linie markiert die aus thermodynamischen Daten berechnete Phasengrenze, an der sowohl die  $V_2O_4$ - als auch die  $V_2O_5$ -Phase stabil koexistieren können.

Oberhalb der Phasengrenze ist der Existenzbereich der  $V_2O_5$ -Phase, darunter existiert die  $V_2O_4$ -Phase.

Wie schon bei den vorangegangenen Betrachtungen der Sauerstoffaktivität stellt man fest, daß die experimentell ermittelte Sauerstoffaktivität um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der konstant gehaltene Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase. Es liegt demnach kein vorgelagertes Sauerstoffadsorptionsgleichgewicht vor.

Weiter fällt auf, daß die Sauerstoffaktivität für den undotierten Katalysator am niedrigsten ist. Während die Werte der Sauerstoffaktivität der dotierten Katalysatoren im Existenzbereich der  $V_2O_5$ -Phase liegen, liegt bei dem undotierten Katalysator K7 ab einem o-Xylolmolenbruch von 0,1 % die Sauerstoffaktivität im Bereich der  $V_2O_4$ -Phase. Gleichzeitig ist der undotierte Katalysator der aktivste Katalysator. Umgekehrt läßt sich eine niedrige Katalysatoraktivität, wie im Falle des Katalysators K7 Cs10, mit hohen Werten der Sauerstoffaktivität assoziieren.

Im unteren Diagramm ist die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion des o-Xylolmolenbruchs aufgetragen. Der undotierte Katalysator weist die höchsten Werte der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit auf. Gleichzeitig sind für diesen Katalysator die Werte der Sauerstoffaktivität am niedrigsten. Der Katalysator K7 Cs10 weist die niedrigsten Werte der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und die höchsten Werte der Sauerstoffaktivität auf. Die Umsetzungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs ist an den mit nur 2 % Li dotierten Katalysator deutlich höher als an den mit 10 % Li dotierten Katalysator. Gleichzeitig ist am Katalysator K7 Li2 die Sauerstoffaktivität niedriger als am Katalysator K7 Li10.

Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität beeinflussen sich somit wiederum gegenseitig. Im mittleren Teilbild wird die Sauerstoffaktivität praktisch spiegelbildlich zur Umsetzungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs abgebildet, wobei die hohen Werte der Umsetzungsgeschwindigkeit mit den niedrigen Werten der Sauerstoffaktivität korrelieren.

Der Zusammenhang zwischen der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und der Sauerstoffaktivität läßt sich wieder mit dem Modell der Sauerstoffübertragung (vgl. Kapitel 5.1) deuten. In Abb. 5-14 ist die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität bei konstantem Sauerstoffmolenbruch in der Gasphase aufgetragen.

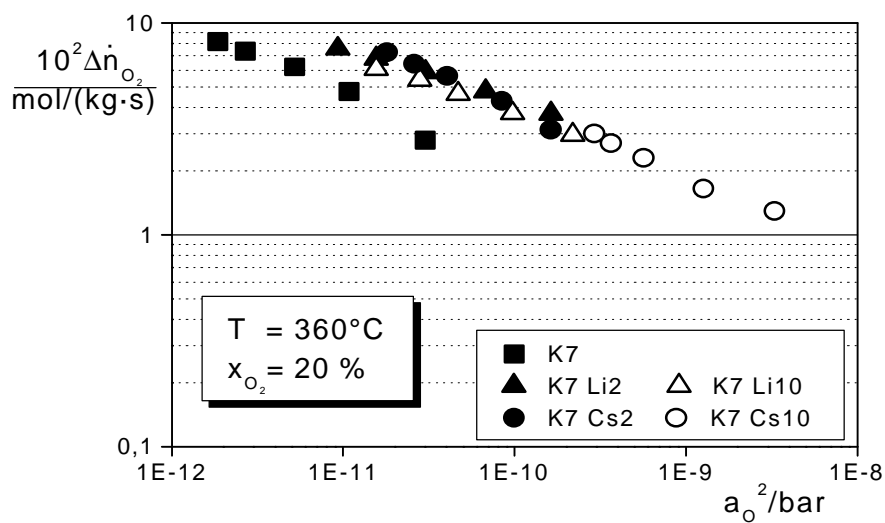


Abb. 5-14: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität für den undotierten und die mit Li und Cs dotierten Katalysatoren

Bei der doppeltlogarithmischen Auftragung ergibt sich wieder ein linearer Zusammenhang zwischen Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität, wobei die Punkte im Falle der dotierten Katalysatoren weitgehend auf der gleichen Geraden liegen, die gegenüber den undotierten Kontakt K7 parallel verschoben ist. Die Geradensteigung beträgt jeweils ungefähr -0,4, d.h. die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme durch die Katalysatoren ist proportional  $(a_{O_2}^2)^{-0,4}$ .

Im Gegensatz zu dem Einfluß der Katalysatorzusammensetzung (vgl. Abb. 5-12) ist somit durch die Dotierung der funktionale Zusammenhang nicht geändert worden. Allerdings ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme durch einen dotierten Katalysator bei gleichem Wert der Sauerstoffaktivität um den Faktor 1,5 erhöht, denn im Rahmen der Deutung mit Hilfe des Modells der Sauerstoffübertragung (vgl. Kapitel 5.1) ist diese Geschwindigkeit nur noch von der hier konstant gehaltenen Sauerstoffkonzentration in der Gasphase abhängig. Gleichzeitig wird die Geschwindigkeit der Abgabe an den organischen Sauerstoffakzeptor stark erniedrigt, so daß im stationären Zustand die Reaktionsgeschwindigkeiten unter sonst gleichen Bedingungen erniedrigt werden. Dabei wirken sich die unterschiedlichen Dotierungen, im Rahmen der Modellvorstellung, nur auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe, d.h. auf die Wechselwirkung mit der organischen Komponente aus.

Die simultane Messung von Kinetik und Sauerstoffaktivität erlaubt somit, eindeutig zwischen den Teilschritten der Modellvorstellung zu unterscheiden.

Die Dotierung beeinflusst nicht nur die Aktivität der Katalysatoren sondern auch die Selektivität des Reaktionsablaufs. Dies wird in Abb. 5-15 mit Hilfe der Größe  $\Delta\dot{n}_{O_2}/\Delta\dot{n}_{o-X}$  dargestellt. Diese Ergebnisse scheinen nicht sehr aussagekräftig. Man kann allerdings entnehmen, daß am Katalysator K7 durchweg die niedrigsten Werte beobachtet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Ergebnisse ist somit kein positiver Einfluß der Dotierungen zu entnehmen.

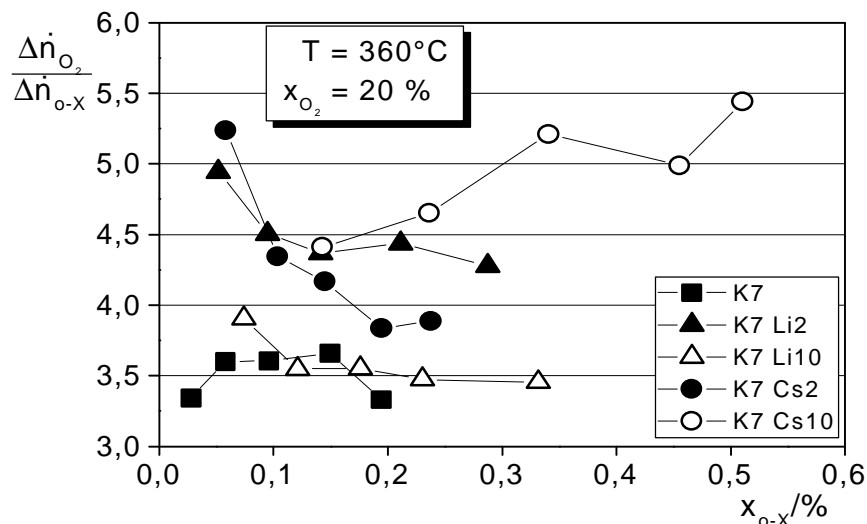


Abb. 5-15: Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten als Funktion des o-Xylolmolenbruchs

Die dotierten Katalysatoren haben sich als weniger aktiv erwiesen als der undotierte Katalysator. Auch Li /44/ hatte eine Verminderung der katalytischen Aktivität durch die Dotierung festgestellt. Im Rahmen seiner Untersuchungen der Reaktion im Festbettreaktor hat er bei einer Temperatur von 370°C, einer Sauerstoffkonzentration von 21 % und einem o-Xylolmolenbruch von 0,5 % für dotierte und undotierte Katalysatoren Selektivitäts-Umsatz-Verläufe ermittelt. Ein Vergleich der Verläufe zwischen einem undotierten Katalysator und einem mit Cs dotierten Katalysator zeigte, daß in beiden Fälle die Selektivität zu PSA mit steigendem o-Xylolumsatz bis etwa 95% Umsatz zunimmt. Dabei erreichten die Werte der Selektivität an dem mit Cäsium dotierten Katalysator geringfügig höhere Werte. So betrug zum Beispiel bei einem Umsatz von 75% die Selektivität am dotierten Katalysator 74,5 %, während am undotierten Katalysator 73,7 % erreicht wurden. Solche Selektivitäts-Umsatz-Verläufe lassen sich für die Reaktion im gradientenfreien System nicht ohne erheblichen Aufwand aufnehmen, so daß es im Rahmen der vorliegenden Arbeit unmöglich war solche

Verläufe für alle untersuchten Katalysatoren aufzunehmen. Um trotzdem einen Vergleich bezüglich der Bildung des Wertproduktes PSA an den dotierten und undotierten Katalysatoren anstellen zu können, wird die Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs betrachtet.

In Abb. 5-16 sind die dimensionslosen Konzentrationen von o-Xylol, PSA und  $\text{CO}_x$  als Funktion des o-Xylolmolenbruchs dargestellt. Die Konzentrationen der Zwischenprodukte Phthalid und o-Tolualdehyd sowie von MSA sind an allen Katalysatoren sehr niedrig, so daß auf ihre Darstellung verzichtet wird. Die Meßergebnisse wurden bei einer Reaktortemperatur von  $360^\circ\text{C}$  und einem Sauerstoffmolenbruch von 20 % erhalten.

Aus der schon festgestellten geringeren Aktivität der dotierten Katalysatoren resultiert die über dem gesamten Verlauf höhere normierte Konzentration an o-Xylol und die etwas niedrigere normierte Konzentration an  $\text{CO}_x$ . Die Ausbeute an PSA ist an dem undotierten Katalysator am höchsten. Allerdings ist die Selektivität zu PSA an dem mit Lithium dotierten Katalysator nur geringfügig niedriger als am undotierten Katalysator. Bei einem o-Xylolmolenbruch von ca. 0,29 % erreicht der Katalysator K7 zum Beispiel bei einem Umsatz von 80 % eine Selektivität zu PSA von 66 %, während der Katalysator K7 Li2 unter den gleichen Reaktionsbedingungen bei 66 % Umsatz eine Selektivität zu PSA von 64 % und der Katalysator K7 Cs2 bei 62 % Umsatz eine Selektivität zu PSA von 61 % erreicht. Da die Selektivität bei verschiedenen Umsätzen bestimmt wurde und diese mit steigendem Umsatz zunimmt, ist eine eindeutige Aussage über den Einfluß der Dotierung wie im Falle der Arbeit von Li /44/ nicht möglich.

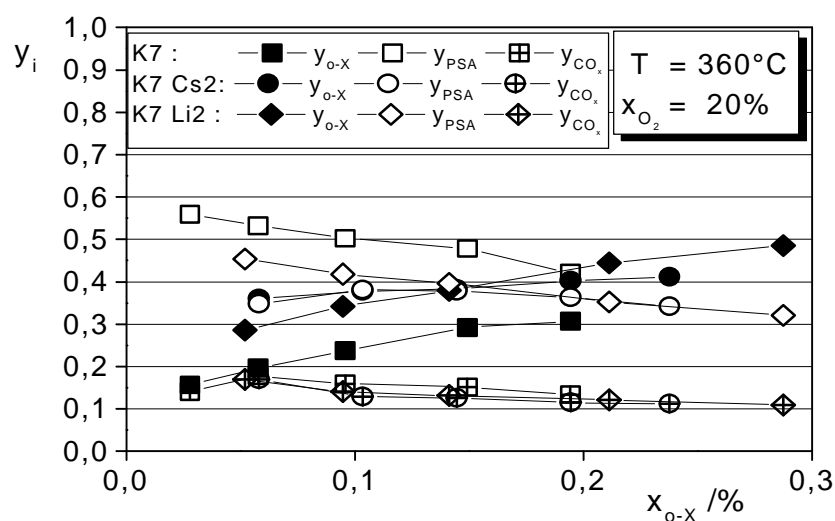


Abb. 5-16: Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit 2 mol% Li und Cs dotierten Katalysatoren

Die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Sauerstoffgehalt der Gasphase ist an allen Katalysatoren nicht sehr ausgeprägt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die gemessenen Werte der Sauerstoffaktivität an den dotierten Katalysatoren sowohl bei der Variation von Sauerstoff als auch bei der Variation von o-Xylol deutlich höher als an dem undotierten Katalysator sind.

Diese Ergebnisse stimmen mit der von Wagner /4/ aufgestellten empirischen Regel zur Wirkung von Katalysatorzusätzen auf den Oxidationszustand der katalytisch aktiven Phase überein. Diese Regel besagt, daß durch Zusatz eines unedleren Metalls zum katalytisch aktiven Metalloxid der Stabilitätsbereich der sauerstoffreichen Phase zu niedrigeren Partialdrücken im Vergleich zur reinen Komponente unter gleichen äußeren Bedingungen erweitert wird. Umgekehrt soll ein edleres Metall die sauerstoffarme Katalysatorphase auch bei höheren Sauerstoffpartialdrücken als beim reinen Oxid stabilisieren.

### 5.3.2 Edle Dotierungen

Wenn unedlere Dotierungen die sauerstoffreichere Phase stabilisieren, die allerdings bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA mit einer verringerten katalytischen Aktivität einhergeht, sollten edlere Dotierungen die sauerstoffärmere Phase stabilisieren und damit möglicherweise eine Erhöhung der katalytischen Aktivität bewirken. Um das zu überprüfen wurden drei verschiedene edlere Metalle ausgewählt: Palladium, Zinn und Bismuth. Es wurden Katalysatoren eingesetzt, die mit 0,3 bzw. 0,03 mol% Pd, 2 bzw. 10 mol% Zinn und 2 mol% Bismuth dotiert sind.

In Abb. 5-17 sind die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, die Sauerstoffaktivität und die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase bei 360°C und einem konstanten Sauerstoffmolenbruch von 20 % aufgetragen. Es wurden jeweils ca. 0,3 g Katalysator eingesetzt.



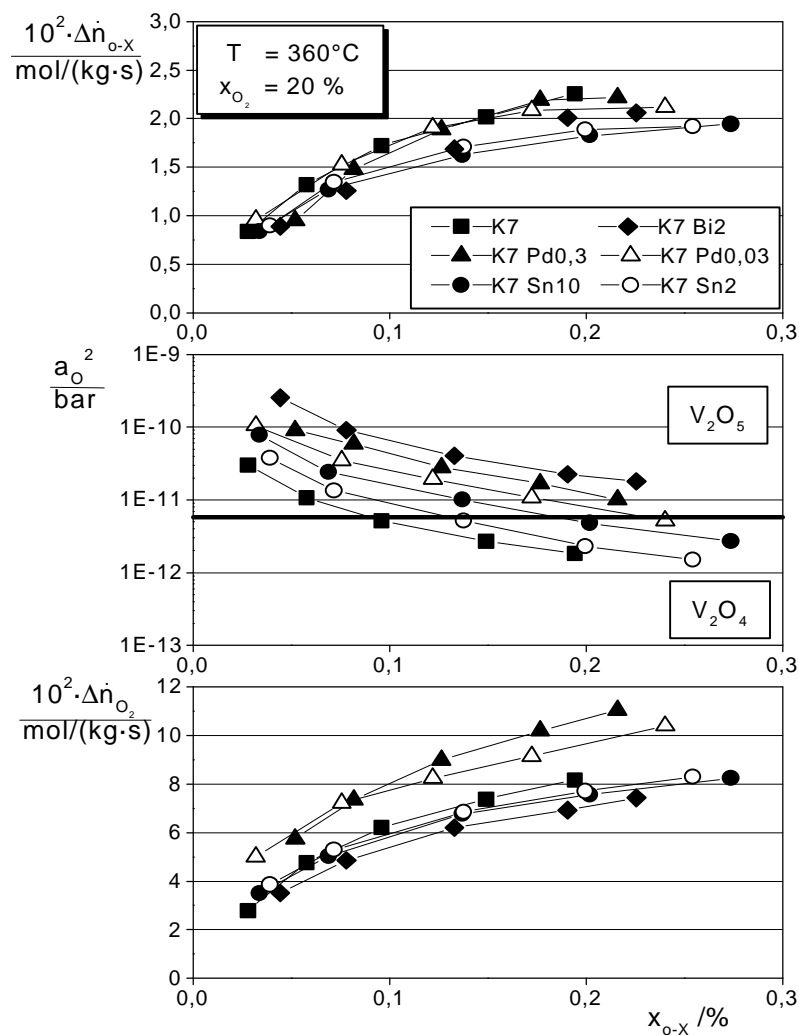


Abb. 5-17: o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit Pd, Sn und Bi dotierten Katalysatoren

Die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit ist für den undotierten und die mit Palladium dotierten Katalysatoren am höchsten. Die unterschiedliche Menge an Dotierung macht sich beim Zinn nicht sonderlich bemerkbar. Im Falle des Palladiums ist die Verbrauchsgeschwindigkeit bei höheren o-Xylolmolenbrüchen am höher dotierten Katalysator ein wenig größer.

Die Sauerstoffaktivität ist im mittleren Diagramm dargestellt, wobei die abszissenparallele Linie wiederum die Phasengrenzaktivität markiert, an der die  $\text{V}_2\text{O}_4$ - und  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Phase stabil koexistieren können. Die Verschiebung der Sauerstoffaktivität zu niedrigeren Werten, wie sie nach der empirischen Regel vom Wagner zu erwarten wäre, tritt nicht ein. Die niedrigsten Werte der Sauerstoffaktivität werden wiederum am undotierten Katalysator festgestellt.

Im unteren Diagramm ist die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion des o-Xylolmolenbruchs aufgetragen. Sie ist für die mit Palladium dotierten Katalysatoren am höchsten, dabei sind die Werte für den höher dotierten Katalysator bei höheren o-Xylolmolenbrüchen größer. Im Falle der Dotierung mit Zinn macht die Menge an Dotierung keinen Unterschied. Die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit ist an diesen Katalysatoren und dem undotierten Katalysator etwa gleich groß. Der mit Bismuth dotierte Katalysator weist die geringsten Werte der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit auf. Es fällt auf, daß an allen Katalysatoren mit Ausnahme der mit Palladium dotierten Katalysatoren, die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit ungefähr gleich groß ist, während die Werte der Sauerstoffaktivität sich doch um einiges unterscheiden. Diese Unterschiede zeigen sich bei der Auftragung der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität in Abb. 5-18 deutlich.

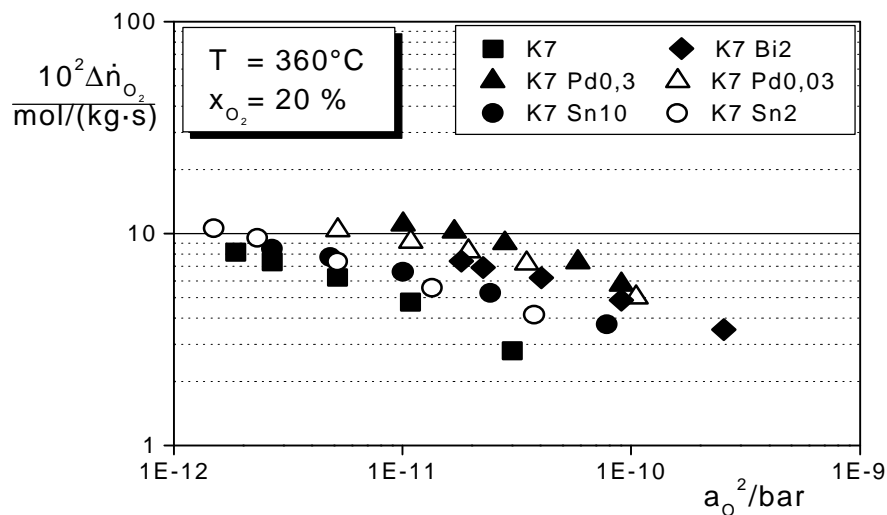


Abb. 5-18: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität

Die Punkte liegen auch in diesem Fall weitgehend auf Geraden, die allerdings für jede dotierende Komponente eine andere Steigung haben und im Falle von Palladium zusätzlich von der dotierten Menge abhängen. Dieser Unterschied zu den an alkalidotierten Katalysatoren (vgl. Abb. 5-14) gemessenen Ergebnissen könnte darauf beruhen, daß unedle und edle Dotierungen zu unterschiedlichen Wechselwirkungen führen, wie nach den Ausführungen von Wachs /87/ zu erwarten wäre.

In der Abb. 5-19 sind die Verhältnisse der Sauerstoff- zu der o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion des Sauerstoffmolenbruchs aufgetragen. Wie in den vorherigen Kapitel besprochen, bedeuten niedrige Werte nahe 3, daß o-Xylol überwiegend zum gewünschten Produkt PSA oxidiert wird.

Im Abhängigkeit vom Sauerstoffmolenbruch in der Gasphase werden am Katalysator K7 Pd0,3 Werte zwischen 5,5 und 7 gemessen, was auf eine verstärkte Totaloxidation schließen läßt. Durch Erniedrigung der Menge an Palladiumdotierung kann das Verhältnis zu günstigeren Werten verschoben werden. An dem mit Zinn dotierten Katalysator wie auch am undotierten Katalysator werden günstige Werte um 3,5 gemessen.

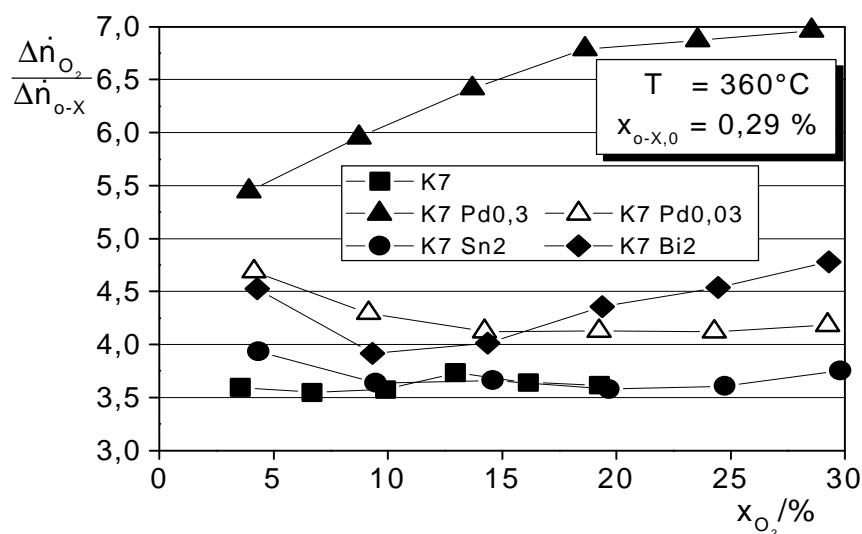


Abb. 5-19: Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten als Funktion des Sauerstoffmolenbruchs

Auch in Abhängigkeit vom o-Xylolmolenbruch in der Gasphase werden am undotierten und an dem mit Zinn dotierten Katalysator die günstigsten, im untersuchten Bereich weitgehend konstante Werte nahe 3,5 gemessen.

Die mit Palladium dotierten Katalysatoren haben sich als sehr aktiv erwiesen, deswegen mußte auch die Menge an Palladium heruntergesetzt werden. Bei einer Dotierung mit 2 mol% Palladium überstiegen die Umsätze die höchst zulässigen Werte im Kreislaufsystem und das Hauptprodukt war  $CO_x$ . Mit der Verringerung der Menge an Palladium konnte die Produktverteilung zu Gunsten von PSA verschoben werden, allerdings blieb die Ausbeute an PSA an diesen Katalysatoren deutlich niedriger als am undotierten Katalysator.

In Abb. 5-20 sind die dimensionslosen Konzentrationen von PSA und  $\text{CO}_x$ , die an den mit Palladium dotierten Katalysatoren und an dem undotierten Katalysator gemessen wurden, als Funktion des o-Xylolmolenbruchs aufgetragen. Da, wie in der Abbildung Abb. 5-17 zu sehen ist, die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit an diesen Katalysatoren ungefähr die gleichen Werte erreicht, wurde auf die Darstellung der Konzentration von o-Xylol verzichtet.

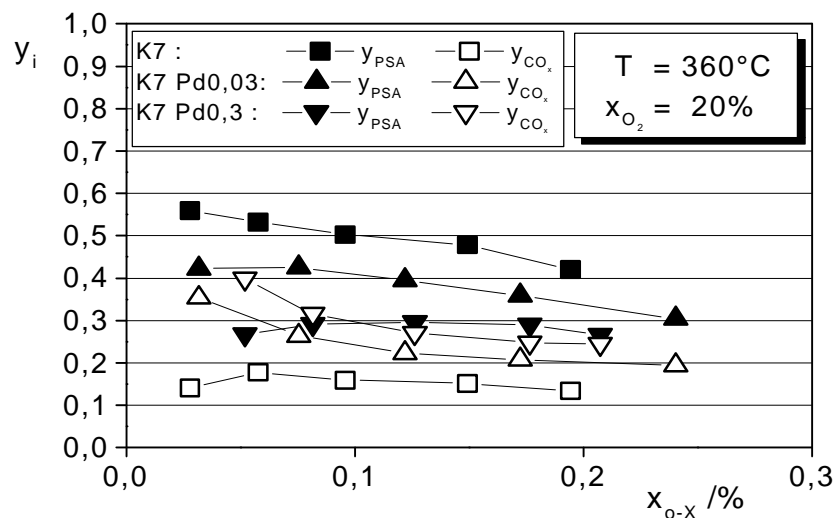


Abb. 5-20: Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit Pd dotierten Katalysatoren

Bei der Dotierung mit 0,3 % Palladium liegt bei niedrigen o-Xylolmolenbrüchen mehr Kohlenstoff in Form von  $\text{CO}_x$  als in Form von PSA vor, mit steigendem o-Xylolmolenbruch wird weniger  $\text{CO}_x$  und ein wenig mehr PSA gebildet, so daß ab 0,1 % o-Xylol die Ausbeute an PSA geringfügig höher ist als die Ausbeute an  $\text{CO}_x$ . An dem mit 1/10 weniger Palladium dotierten Katalysator ist die Ausbeute an PSA auch bei niedrigen o-Xylolmolenbrüchen höher als die Ausbeute an  $\text{CO}_x$ . Sie ist aber trotzdem niedriger als an dem undotierten Katalysator. Am undotierten Katalysator wird auch am wenigsten  $\text{CO}_x$  gebildet. Es muß auch noch erwähnt werden, daß an den mit Palladium dotierten Katalysatoren zwei weitere Nebenprodukte in geringen aber deutlich erkennbaren Mengen gebildet wurden.

An den mit Palladium dotierten Katalysatoren wird also viel Sauerstoff verbraucht, dabei wird aber nicht wie erwünscht PSA gebildet, sondern überwiegend  $\text{CO}_x$ . Palladium gehört zur Gruppe der Platinmetalle, die bekanntermaßen gute Totaloxidentskatalysatoren liefern. Vassileva et al. /91/ haben festgestellt, daß mit Palladium dotierte Vanadiumoxid/Aluminiumoxid-Katalysatoren zur Totaloxidation von Benzol sehr gut geeignet sind.

Die Produktverteilung an den mit Bismuth und Zinn dotierten Katalysatoren ist etwas günstiger als an den mit Palladium dotierten Katalysatoren. Bei den mit Zinn dotierten Katalysatoren ist kein Unterschied zwischen den verschiedenen Mengen an Dotierung festzustellen. Deswegen zeigt die nächste Abbildung die Konzentrationen von PSA und  $\text{CO}_x$  nur für den mit 2 % Zinn und den mit Bismuth dotierten Katalysator. Als Vergleich sind auch die Ergebnisse für den undotierten Katalysator aufgetragen.

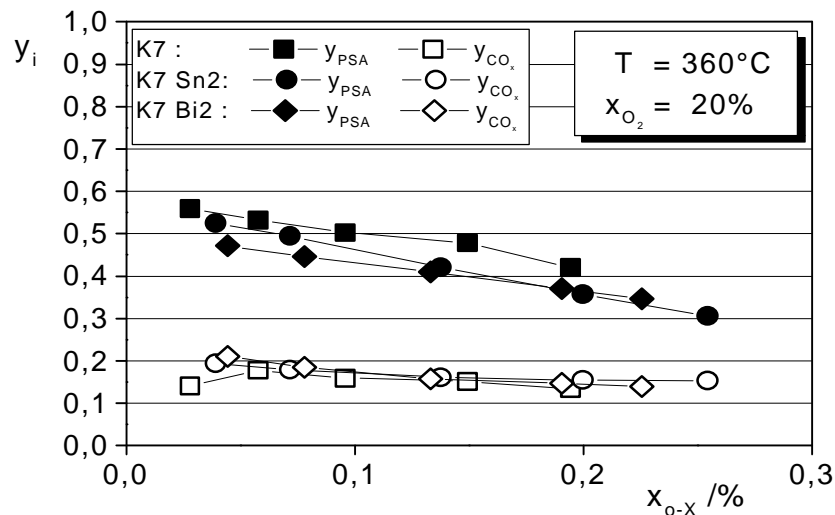


Abb. 5-21: Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit Sn und Bi dotierten Katalysatoren

An diesen dotierten Katalysatoren wird genauso wenig  $\text{CO}_x$  gebildet wie an dem undotierten Katalysator. Die Ausbeute an PSA ist aber nicht so hoch.

Nobbenhuis et al. /79/ haben in Rahmen ihrer Untersuchungen zur Wirkungsweise von Katalysatorzusätzen ebenfalls Sn und Bi als Dotierungen ( $n_D/n_V = 0,05$ ) eingesetzt. Sie stellten fest, daß bei einer konstanten Temperatur von  $382^\circ\text{C}$  keine der von ihnen untersuchten Dotierungen einen positiven Einfluß auf die kinetischen Eigenschaften des Katalysators hat.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ebenfalls kein positiver Einfluß durch den Einsatz von Dotierungen festgestellt werden. Die Dotierung mit edleren Komponenten entsprach nicht der erwarteten Vorstellung einer Verbesserung der katalytischen Aktivität durch die Stabilisierung der sauerstoffärmeren  $\text{V}_2\text{O}_4$ -Phase.

Hildenbrand /5/ untersuchte mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie dotierte Kupferoxid-Katalysatoren bei der partiellen Oxidation von Propen zu Acrolein. Eine Dotierung des Katalysators mit Natrium ( $n_{\text{Na}}/n_{\text{V}} = 0,01$ ) bewirkte, wie nach der empirischen Regel von Wagner zu erwarten war, eine Ausdehnung des Existenzbereichs der sauerstoffreicheren Kupfer-II-oxid-Phase. Da diese Phase die Totaloxidation begünstigt, verringerte sich die Selektivität zu Acrolein. Es war nicht möglich durch den Einsatz von Palladium ( $n_{\text{Pd}}/n_{\text{V}} = 0,01$ ) als edlere Komponente, den Existenzbereich der für die Acroleinbildung günstigen Kupfer-I-oxid-Phase zu höheren Werten des Sauerstoffpartialdruckes auszudehnen. Auch in diesem Fall wurde eine Verringerung der Selektivität zu Acrolein festgestellt und zwar durch eine deutliche Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Untersuchung mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie von mit Natrium und Palladium dotierten Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak erhalten ( $n_{\text{Na}}/n_{\text{Ges}} = 0,03$  bzw.  $n_{\text{Pd}}/n_{\text{Ges}} = 0,01$ ). Brombacher /92/ stellte bei der Variation des Sauerstoffmolenbruchs bei konstanten Konzentrationen an  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  eine Verschiebung des Phasenübergangs von der  $\text{V}_2\text{O}_4$ - zu der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Phase zu niedrigeren Werten des Sauerstoffmolenbruchs bei dem mit Natrium dotierten Katalysator im Vergleich zum undotierten Katalysator fest. An dem mit Palladium dotierten Katalysator wurde aber keine Verschiebung des Phasenwechsels zu höheren Sauerstoffgehalten beobachtet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgte ebenfalls die Dotierung mit unedleren Komponenten der empirischen Regel von Wagner, nicht aber die Dotierung mit edleren Komponenten. Durch den Einsatz von Dotierungen wird aber auch die Kinetik der Reaktion beeinflusst. Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität hängen in der gezeigten Weise zusammen. Deswegen könnte die Verschiebung zu höheren Sauerstoffaktivitäten auch im Falle der unedleren Dotierungen auf die Verringerung der Umsetzungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs und nicht unbedingt auf den von Wagner postulierten Stabilisierungseffekt zurückzuführen sein.

#### 5.4 Vergleich mit dem SCR-Katalysator

Ein wichtiger Einsatzgebiet für Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren ist auch die selektive katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak. Brück /6/ führte eine in situ-Charakterisierung solcher Katalysatoren mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie bei dieser Reaktion durch. Er untersuchte in einem gradientenfreien Kreislaufreaktor im Temperaturbereich zwischen 300 und 390°C den Einfluß der Konzentrationen von NO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf die Kinetik der Umsetzung und den Oxidationszustand des Katalysators. Dabei stellte er fest, daß der beobachtete beschleunigende Einfluß des Sauerstoffs in der Gasphase auf die NO-Reduktion auf die Zunahme der Sauerstoffaktivität im katalytisch aktiven Vanadiumoxid und die damit verbundene Stabilisierung der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phase zurückzuführen ist. Somit besteht ein ausgeprägter Zusammenhang zwischen dem Oxidationszustand des Katalysators und seiner katalytischen Aktivität.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen den Schluß zu, daß auch im Falle der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA ein Zusammenhang zwischen dem Oxidationszustand des Katalysators und seiner katalytischen Aktivität besteht. Allerdings nehmen in diesem Fall die Werte der Sauerstoffaktivität ab bei steigender Geschwindigkeit der Umsetzung des Kohlenwassertoffs. Dies ist ein wesentlicher Unterschied im Verhalten des Katalysators zwischen beiden Reaktionen.

Die von Brück /6/ eingesetzten Katalysatoren enthielten eine Aktivkomponente mit 20 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die nach einem von Turek /65/ entwickelten Verfahren, ausgehend von NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> und einer TiOCl<sub>2</sub>-Lösung, hergestellt wurde. Die nach dieser im Kapitel 4.2 beschriebenen Präparationsvorschrift von Brück /6/ hergestellten Katalysatorelektroden erwiesen sich bei der katalytischen Reduktion von NO als sehr aktiv, so daß innere Stofftransporteinflüsse eine Rolle spielten. Um diese zu minimieren, hat Brück die Katalysatoren zusätzlich bei 550°C kalziniert. Dadurch wurde sowohl die aktive Oberfläche als auch die Schichtdicke reduziert und damit die Limitierung der Umsetzung durch den inneren Stofftransport aufgehoben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei SCR-Katalysatoren mit der von Brück hergestellten Aktivkomponente in der üblichen Weise präpariert. Einer der Katalysatoren wurde ebenfalls bei 550°C zusätzlich kalziniert. Diese Katalysatoren wurden bei der partiellen

Oxidation von o-Xylol zu PSA eingesetzt. Es sollte überprüft werden, ob das unterschiedliche Verhalten der Katalysatoren bei den zwei Reaktionen,  $V_2O_5$  bei der Reduktion von NO gegen  $V_2O_4$  bei der partiellen Oxidation von PSA als aktivere Phase, auf die Präparation zurückzuführen ist oder aber durch die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen hervorgerufen wird.

In Abb. 5-22 sind die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, die Sauerstoffaktivität und die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase aufgetragen. Die Messungen wurden bei 360°C und einem konstanten Sauerstoffmolenbruch von 20 % durchgeführt. Es wurden 0,3 g der Katalysatoren K7, K20 und KSCR1, das ist der bei 550°C zusätzlich kalzinierte SCR-Katalysator und 0,113g des Katalysators KSCR2 eingesetzt.

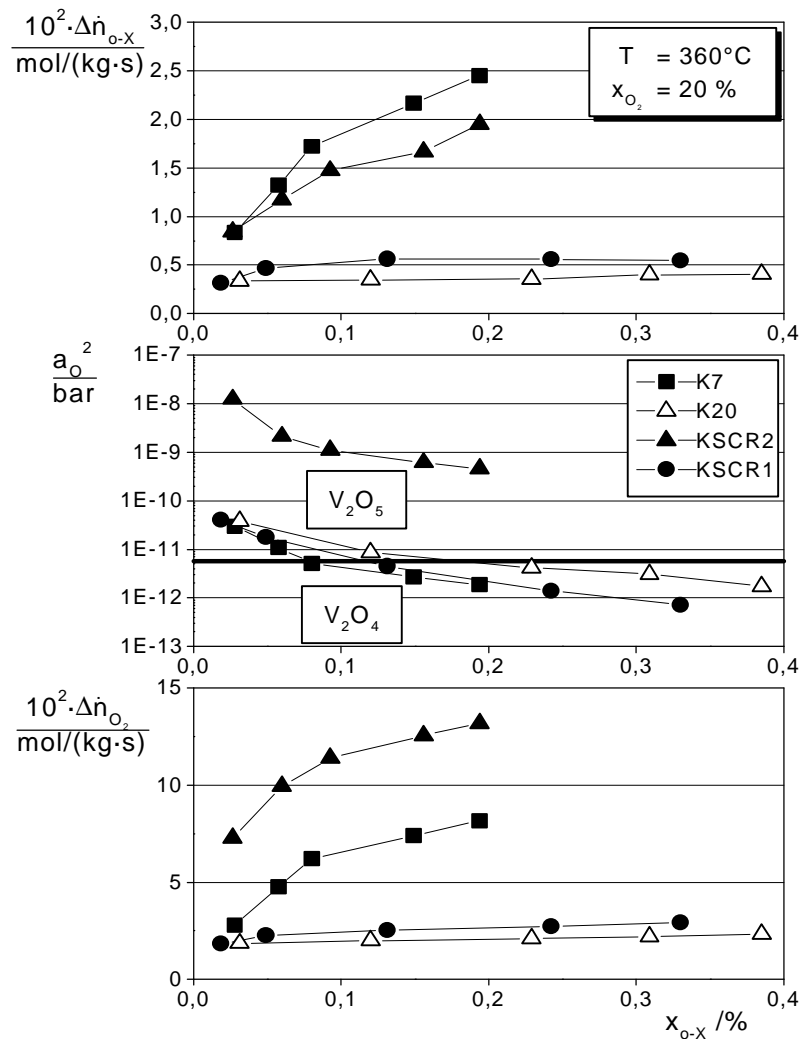


Abb. 5-22: o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs



Der Katalysator KSCR2 erwies sich als sehr aktiv. Deswegen mußte die eingesetzte Katalysatormasse verringert werden. Trotzdem ist die auf der Vanadiumoxidmasse bezogene o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit am Katalysator K7 am höchsten. Am Katalysator KSCR2 ist sie aber deutlich höher als am Katalysator KSCR1, durch die zusätzliche Kalzinierung bei 550°C geht die katalytische Aktivität des Katalysators stark zurück.

Im mittleren Diagramm sind die aus den gemessenen Potentialdifferenzen berechneten Werte der Sauerstoffaktivität aufgetragen. Wieder markiert die abszissenparallele Linie die aus thermodynamischen Daten berechnete Phasengrenze an der die  $V_2O_5$ - und die  $V_2O_4$ -Phase stabil koexistieren können. Die Werte der Sauerstoffaktivität liegen für den Katalysator KSCR2 im Existenzbereich der  $V_2O_5$ -Phase. Sie sind deutlich höher als für die anderen Katalysatoren. Für diese Katalysatoren liegen sie im Bereich niedriger o-Xylolmolenbrüche im Existenzbereich der  $V_2O_5$ -Phase, für höhere o-Xylolmolenbrüche liegen sie im Existenzbereich der  $V_2O_4$ -Phase.

Im unteren Diagramm ist die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion des o-Xylolmolenbruchs aufgetragen. Diese ist an dem Katalysator KSCR2 am höchsten und an dem Katalysator KSCR1 am niedrigsten.

Es fällt auf, daß die Werte sowohl der Umsetzungsgeschwindigkeiten als auch der Sauerstoffaktivität an den Katalysatoren K20 und KSCR1 sehr ähnlich sind.

Auch bei der Variation der Sauerstoffkonzentration werden am Katalysator KSCR2 die höchsten Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeiten aber am Katalysator K7 die höchsten o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeiten gemessen. Die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeiten vom Sauerstoffgehalt der Gasphase ist am Katalysator K7 wenig ausgeprägt. Am Katalysator KSCR2 ist eine deutliche Erhöhung der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit, nicht aber der o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit mit zunehmendem Sauerstoffgehalt zu beobachten. Am Katalysator KSCR1 nehmen die Umsetzungsgeschwindigkeiten mit steigendem Sauerstoffmolenbruch im Bereich zwischen 4 und 15 % stark und oberhalb 15 % nur noch schwach zu.

In der nachfolgenden Abbildung ist die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität bei konstantem Sauerstoffmolenbruch in der Gasphase aufgetragen. Zusätzlich zu den Werten für die SCR-Katalysatoren und den Katalysator K7 sind wieder die Werte für den Katalysator K20 eingetragen, weil dieser die gleiche Menge Vanadiumoxid wie die SCR-Katalysatoren enthält.

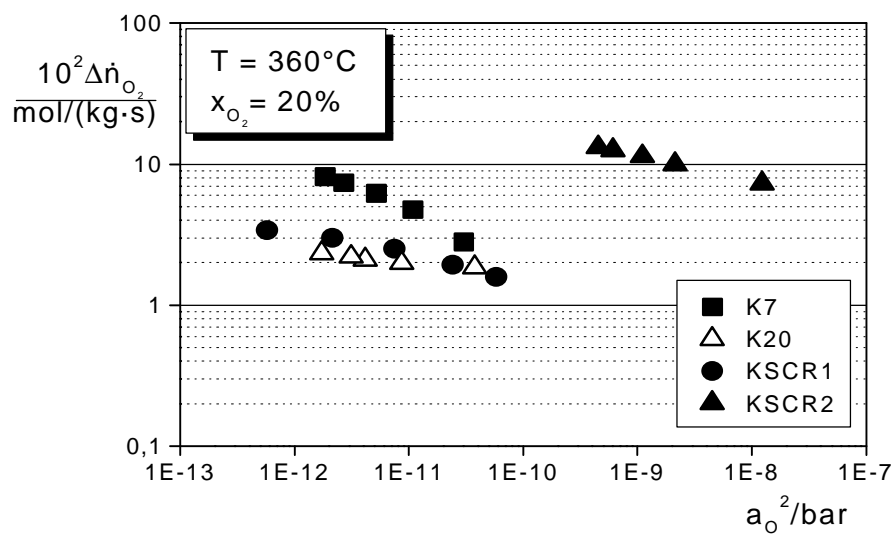


Abb. 5-23: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität

Die Werte für den Katalysator KSCR2 liegen eindeutig in einem anderen Bereich als die Werte für die anderen Katalysatoren. Die Punkte für den Katalysator KSCR1 liegen sehr nah an den Punkten für den Katalysator K20, was auf eine große Ähnlichkeit der zwei Katalysatoren schließen läßt.

Am Katalysator KSCR2 wird deutlich mehr Sauerstoff als o-Xylol umgesetzt. Wie ungünstig das Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten  $\Delta \dot{n}_{O_2} / \Delta \dot{n}_{o-X}$  an diesem Katalysator ist, zeigt die Abb. 5-24. Dieses Verhältnis ist als Funktion des o-Xylolmolenbruchs bei  $360^\circ\text{C}$  und konstantem Sauerstoffmolenbruch aufgetragen. Während das Verhältnis am Katalysator K7 relativ konstante Werte bei 3,5 annimmt, werden am Katalysator KSCR2 Werte zwischen 6,8 und 9 gemessen. Auch im Abhängigkeit des Sauerstoffmolenbruchs werden am Katalysator KSCR2 deutlich höhere Werte als am Katalysator K7 gemessen.

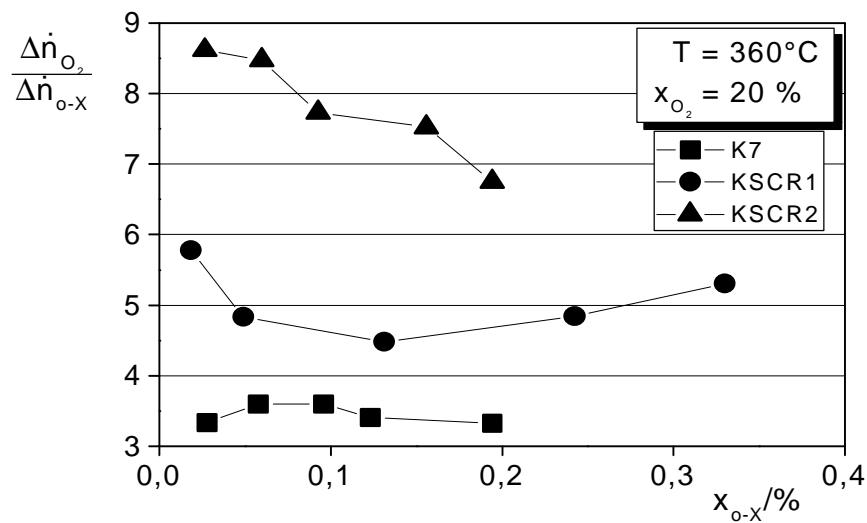


Abb. 5-24: Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten als Funktion des o-Xylolmolenbruchs

Das Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten ist am Katalysator KSCR2 sehr ungünstig. An diesem Katalysator wird überwiegend CO<sub>x</sub> gebildet, wie in Abb. 5-25 zu sehen ist. Dargestellt sind die dimensionslose Konzentrationen von PSA und CO<sub>x</sub> als Funktion des o-Xylolmolenbruchs bei 360°C und konstantem Sauerstoffmolenbruch. Die Konzentrationen der anderen Produkte wurden nicht dargestellt, weil sie sehr klein sind und keine wesentlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Katalysatoren feststellbar sind.

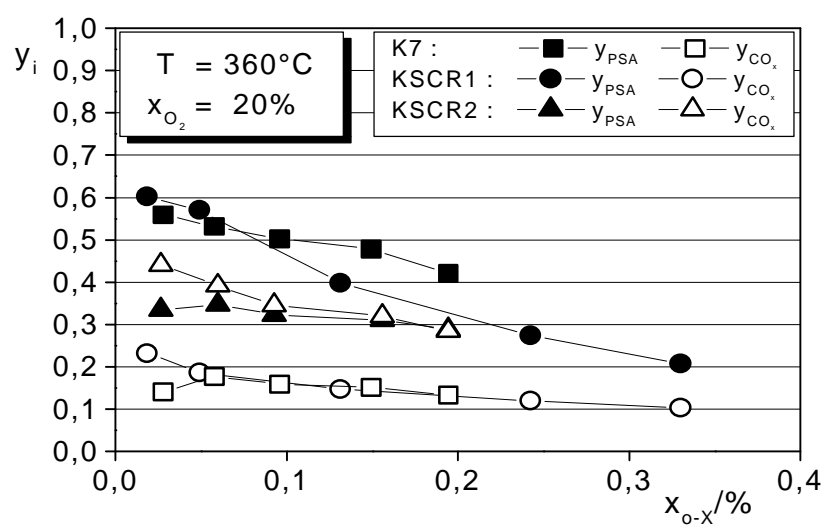


Abb. 5-25: Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs

Bei niedrigen o-Xylolmolenbrüchen ( $< 0,05 \%$ ) ist die Ausbeute an PSA an dem Katalysator KSCR1 am höchsten. An dem Katalysator K7 werden nur geringfügig niedrigere Werte von  $y_{\text{PSA}}$  erhalten. Bei o-Xylolmolenbrüchen höher als  $0,05 \%$  geht die Bildung von PSA an dem Katalysator KSCR1 sehr stark zurück. Der o-Xylolumsatz fällt in diesem Bereich von 80 auf 38 %, was einen deutlichen Rückgang der katalytischen Aktivität bedeutet. Unter diesen Bedingungen (hohe o-Xylolmolenbrüche) wird erheblich mehr PSA am Katalysator K7 gebildet. Am Katalysator KSCR2 ist die Produktverteilung ungünstig. Der Anteil des Kohlenstoffs, der als  $\text{CO}_x$  vorliegt ist im gesamten untersuchten Bereich der o-Xylolvariation höher als der, der als PSA vorliegt.

Der Katalysator KSCR1 ist unter bestimmten Reaktionsbedingungen aktiver als der Katalysator K7: bei niedrigen o-Xylolmolenbrüchen und hohem Sauerstoffgehalt in der Gasphase. Allerdings steigt dann auch die Bildung von  $\text{CO}_x$ , so daß die Selektivität zu PSA an beiden Katalysatoren weitgehend gleiche Werte annimmt.

In Abb. 5-26 ist diese Selektivität zu PSA als Funktion des Umsatzes aufgetragen. Die verschiedenen Umsätze wurden durch Veränderung der Reaktionsbedingungen erzielt. Der o-Xyloleingangsmolenbruch wurde konstant gehalten, während der Sauerstoffmolenbruch erhöht wurde. Es sind die Ergebnisse der Messungen bei 340 und 360°C für alle drei Katalysatoren aufgetragen.

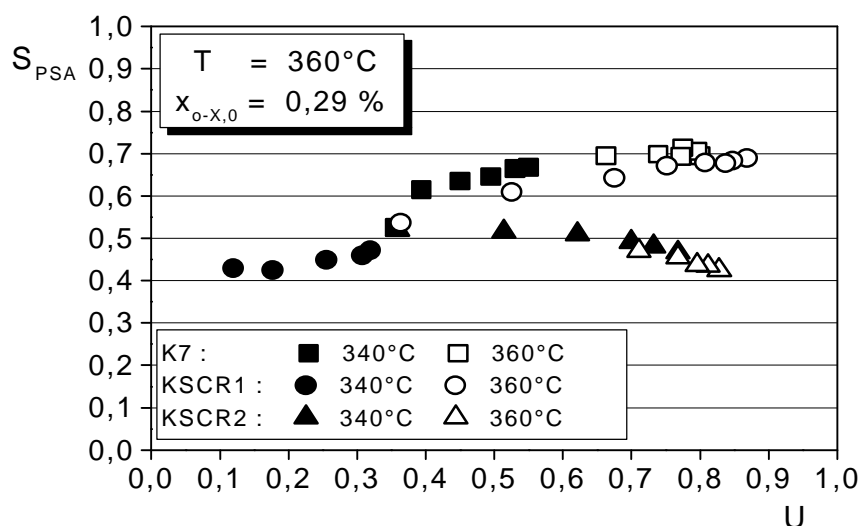


Abb. 5-26: Selektivität zu PSA als Funktion des o-Xylolumsatzes für die SCR-Katalysatoren und den Katalysator K7

Bei 360°C werden an allen drei Katalysatoren höhere Umsätze als bei 340°C erzielt. An den Katalysatoren K7 und KSCR1 nimmt die Selektivität mit dem Umsatz zu. Sowohl innerhalb einer Meßreihe, d.h. mit zunehmendem Sauerstoffgehalt in der Gasphase, als auch mit der Temperatur. Der Einfluß der Temperatur auf die katalytische Aktivität ist am Katalysator KSCR1 sehr ausgeprägt. Bei 340°C werden Umsätze zwischen 10 und 30 % erreicht, deutlich unter den Werten, die am Katalysator K7 erreicht werden. Bei 360°C werden am Katalysator KSCR1 Umsätze über 80 % erreicht. Im Falle des Katalysators KSCR2 zeigt sich ein anderes Bild. Die Selektivität nimmt mit steigendem Umsatz ab, wiederum sowohl innerhalb einer Meßreihe als auch mit der Temperatur. Am Katalysator K7 werden die höchsten Werte der Selektivität erreicht.

Die erhöhte katalytische Aktivität des Katalysators KSCR2 kann auf die große spezifische Oberfläche der Aktivkomponente von 36 m<sup>2</sup>/g zurückgeführt werden. Diese große Oberfläche wurde durch die Präparation der Aktivkomponente erreicht, die zum Ziel hatte, eine möglichst große Oberfläche und einen hohen Anteil an Vanadiumoxid zu erhalten. Bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA hat sich der Katalysator mit der großen spezifischen Oberfläche aber als wenig selektiv bezüglich der Bildung von PSA erwiesen, da die Selektivität bezüglich der Totaloxidation sehr hoch ist. Diese negative Auswirkung einer großen spezifischen Oberfläche wird auch in der Literatur /18/ erwähnt. Durch den Kalzinierungsschritt nimmt die spezifische Oberfläche aufgrund von Sintervorgängen ab. Die Aktivkomponente des Katalysators KSCR1 hat eine spezifische Oberfläche von 8 m<sup>2</sup>/g, die des für die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA günstigen Katalysators K7 eine von 10 m<sup>2</sup>/g. Die Röntgenbeugungsdiagramme (siehe Kapitel 4.2.1) der Katalysatoren K7 und KSCR2 sind sehr unterschiedlich. Das Diagramm des Katalysators KSCR1 dagegen ähnelt dem Diagramm des Katalysators K7. Am Katalysator K7 sind nur gut ausgebildete Peaks der Anatas-Modifikation des Titanoxid zu erkennen. Am Katalysator KSCR1 sind zusätzlich zu diesen Peaks kleine Peaks, die die Ausbildung der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phase andeuten, zu sehen. Dagegen zeigen sich beim Katalysator KSCR2 keine gut ausgebildeten Peaks. Die Hauptpeaks der Anatas Modifikation des TiO<sub>2</sub> sind sichtbar, aber stark verbreitert. Durch den Kalzinierungsschritt hat sich der Katalysator KSCR1 dem Katalysator K7 in seinen Eigenschaften genähert. Tatsächlich sind die Röntgenbeugungsdiagramme der Katalysatoren KSCR1 und K20 (vgl. Abb. 4-4 und Abb. 4-6) nahezu identisch. Nach der Kalzinierung bei 550°C spielt die Präparationsmethode der Aktivkomponente anscheinend keine Rolle mehr. Die katalytischen Eigenschaften des

Katalysators KSCR1 sind denen des Katalysators K20 sehr ähnlich, dieser zeigte ebenfalls eine hohe katalytische Aktivität bei niedrigen o-Xylolmolenbrüchen und hohe Sauerstoffgehalte. Auch die „Katalysatorkennlinien“ dieser zwei Katalysatoren sind sehr ähnlich (vgl. Abb. 5-23). Die unterschiedlichen Eigenschaften der Katalysatoren KSCR1 und K7 bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA sind dann auf die unterschiedliche Menge am Vanadiumoxid der Aktivkomponente zurückzuführen.

Am Katalysator KSCR2 werden trotz hohen Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeiten hohe Werte der Sauerstoffaktivität gemessen, deutlich im Existenzbereich der  $V_2O_5$ -Phase. Das bedeutet, daß an diesem Katalysator die Geschwindigkeit mit der der Sauerstoff aus der Gasphase den Katalysator reoxidiert sehr hoch ist. Sie ist sehr viel höher als an den anderen Katalysatoren, an denen eine so hohe Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit mit einer deutlich niedrigeren Sauerstoffaktivität korrelieren würde. Diese erhöhte Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit am Katalysator KSCR2 wird erstens durch die Unterschiede in der Struktur des Katalysators und zweitens durch die Kinetik der an diesem Katalysator ablaufenden Reaktionen bedingt. Der Ausgangszustand des Katalysators KSCR2 ist deutlich verschieden vom Ausgangszustand des Katalysators K7 und nach der Produktverteilung zu urteilen finden am Katalysator KSCR2 zum Teil andere chemische Reaktionen statt.

Im Falle der Reduktion von NO mit  $NH_3$  ist aber die prinzipielle Wirkungsweise der SCR-Katalysatoren unabhängig von deren Temperaturbehandlung /6/. An beiden Katalysatoren wird durch die potentiometrisch bestimmte Sauerstoffaktivität in Anwesenheit von 4 % Sauerstoff die  $V_2O_5$ -Phase als stabile Phase angezeigt. Unter den Reaktionsbedingungen dieser Reaktion spielt die Beschaffenheit des Katalysators scheinbar keine große Rolle, so daß unabhängig von der Ausgangssituation die gleichen Reaktionen ablaufen können. Somit resultiert das unterschiedliche Verhalten der Katalysatoren bei den verschiedenen Reaktionen nicht nur aus der unterschiedlichen Präparationsmethoden sondern auch aus der unterschiedlichen Gasphasenzusammensetzung und der damit verbundenen chemischen Reaktionen, die am Katalysator ablaufen und den Zustand des Katalysators mitbestimmen.

## 5.5 VPO-Katalysatoren

Oxidische Katalysatoren aus Vanadium und Phosphor werden für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid (MSA) verwendet. Als Edukt wird üblicherweise reines n-Butan eingesetzt. Aufgrund von Bestrebungen, auch andere C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe zu verwenden, wird das äußerst komplexe VPO-System intensiv untersucht. Die reaktionskinetischen Charakteristika dieser Katalysatoren sind im allgemeinen stark von der Oxidationsstufe des Vanadiums, vom Phosphor-Vanadium Verhältnis, von den Präparations- und Kalzinierungsmethoden und von Promotoren abhängig. Durch Veränderung dieser Parameter wird das VPO-Kristallgitter stark verändert, woraus eine große Anzahl verschiedener Phasen für dieses System resultiert.

In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Phasen des Systems und ihre katalytischen Eigenschaften bezüglich der Bildung von MSA zusammengestellt.

Phase	Katalytische Eigenschaften	Autoren	Jahr
$\alpha$ VOPO <sub>4</sub>	Selektiv bzgl. des Dehydrierungsschritts: Butadienbildung bei der Butanoxidation	Volta et al. /93/ Centi et al. /94/	1994 1988
$\beta$ VOPO <sub>4</sub>	Bei der Butanoxidation findet hauptsächlich Totaloxidation statt. Bessere Ausbeute als an der $\alpha$ -Phase bei der Butenoxidation. Instabil unter reduzierenden Bedingungen (Umwandlung in (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Bordes /95/	1993
$\beta$ VOPO <sub>4</sub> + (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Geeignet für die Butenoxidation; es gibt offenbar besonders aktive Zentren an den Phasengrenzen der beiden Phasen.	Bordes /95/	1993
$\gamma$ VOPO <sub>4</sub>	Selektive MSA-Bildung; instabil unter Reaktionsbedingungen	Volta et al. /93/	1994
$\delta$ VOPO <sub>4</sub>	Eigenschaften wie bei der $\gamma$ -Phase	Volta et al. /93/	1994
(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Aktive und selektive Phase bei der Butanoxidation. Aktiv bei der Butenoxidation, aber wenig selektiv. Starke Nebenproduktbildung.	Alle genannten Autoren	

Tab. 5-1: Die verschiedenen Phasen des VPO-Systems

Durch das Auftreten dieser verschiedenen Phasen ist eine Untersuchung des VPO-Systems mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie sehr interessant, zumal VPO-Katalysatoren auch bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA gute katalytische Eigenschaften besitzen, wie Fumagalli et al. /96/ festgestellt haben.

Ob eine Umwandlung der  $\text{VOPO}_4$ -Phase zur  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phase, wie sie bei der partiellen Oxidation von  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe zu MSA von Quast /97/ festgestellt wurde, auch bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA stattfindet und ob dieser Wechsel auch an der simultan bestimmten Sauerstoffaktivität zu sehen ist, sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit überprüft werden.

Dazu wurde eine Festkörperelektrolytzelle mit einer  $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ -Phase, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, präpariert. Diese wurde dann zusätzlich 4 Stunden bei  $550^\circ\text{C}$  kalziniert. Die  $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ -Phase wurde aus einem zur Verfügung gestellten  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Katalysator durch entsprechende Temperaturbehandlung (16 h bei  $550^\circ\text{C}$ ) erhalten. Dieser Katalysator lag in Form von Tabletten vor, so daß es möglich war, diese zu pulverisieren und zur Herstellung der Elektrolytzelle zu verwenden. Mit der gleichen Phase wurden auch Steatitkugeln beschichtet und der gleichen Temperaturbehandlung unterzogen. Diese wurden im Glasreaktor eingesetzt. Die Ergebnisse aus diesen Messungen sind mit VPO1 gekennzeichnet. Weiterhin wurden Messungen durchgeführt, bei denen ein zur Verfügung gestellter  $\text{VOPO}_4$ -Katalysator, der in Form von beschichteten Steatitkugeln vorlag, im Glasreaktor eingesetzt wurde. Einmal wurde der Katalysator ohne Vorbehandlung eingesetzt, und einmal wurde er vor dem Einbau im Reaktor bei  $550^\circ\text{C}$  für 4h kalziniert. Die folgende Tabelle faßt die eingesetzten Katalysatoren zusammen:

Bezeichnung	Katalysator im FEP-Reaktor	Katalysator im Glasreaktor
VPO1 $m_{\text{Kat, ges}} = 0,3\text{g}$	Sonde mit $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ -Phase, zusätzlich kalziniert (4h $550^\circ\text{C}$ ).	Mit $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ -Phase beschichtete Steatitkugeln, zusätzlich kalziniert (4h $550^\circ\text{C}$ ).
VPO2 $m_{\text{Kat, ges}} = 0,91\text{g}$	Sonde mit $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ -Phase, zusätzlich kalziniert (4h $550^\circ\text{C}$ ).	$\text{VOPO}_4$ -Katalysator, 9,8 % Aktivkomponente auf Steatitkugeln.
VPO3 $m_{\text{Kat, ges}} = 0,62\text{g}$	Sonde mit $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ -Phase, zusätzlich kalziniert (4h $550^\circ\text{C}$ ).	$\text{VOPO}_4$ -Katalysator, 9,8 % Aktivkomponente auf Steatitkugeln, zusätzlich kalziniert (4h $550^\circ\text{C}$ ).

Tab. 5-2: Eingesetzte VPO-Katalysatoren



In Abb. 5-27 sind die auf die Katalysatormasse bezogene o-Xylol- und Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit sowie die Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase bei 360°C bei einem konstanten Sauerstoffmolenbruch von 20 % aufgetragen. Die Ergebnisse der Messungen an den VPO-Katalysatoren werden mit den Ergebnissen am Katalysator K7 verglichen. Die Messungen wurden bei niedrigeren o-Xylolmolenbrüchen als die bisherigen Messungen durchgeführt. Um für den Katalysator K7 zusätzlich Werte zu haben, die in diesem Bereich liegen, wurde ein neuer Katalysator K7 hergestellt und eingesetzt (K7nach).

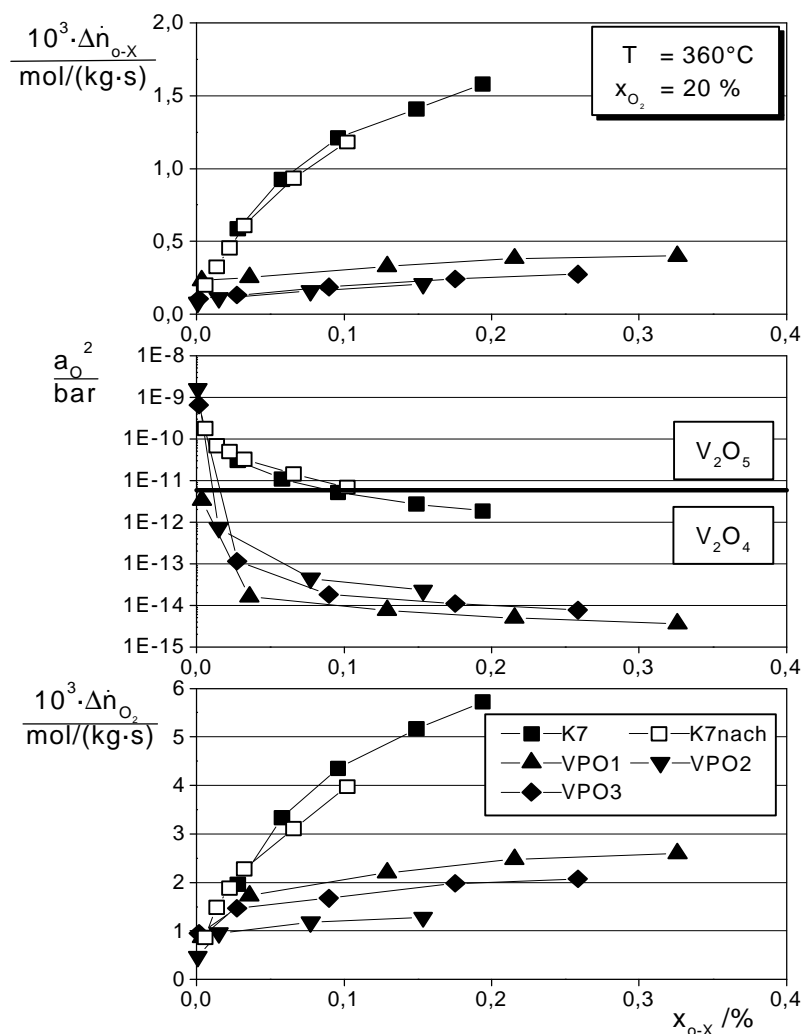


Abb. 5-27: o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den Katalysator K7 und die VPO-Katalysatoren

Die o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit ist an den VPO-Katalysatoren wesentlich niedriger als am Katalysator K7. Sie nimmt an den VPO-Katalysatoren nur wenig mit steigendem o-Xylolmolenbruch zu. Im mittleren Diagramm ist die Sauerstoffaktivität dargestellt. Die abszissenparallele Linie markiert wiederum die aus thermodynamischen Daten berechnete Phasengrenzlinie an der die  $V_2O_4$ - und die  $V_2O_5$ -Phase thermodynamisch stabil koexistieren können. Diese Linie hat allerdings für die VPO-Katalysatoren keine Bedeutung, da in diesem Fall die  $VOPO_4$ -Phase und die  $(VO)_2P_2O_7$ -Phase zu berücksichtigen sind. Für diese Phasen sind aber keine thermodynamischen Daten bekannt. Betrachtet man also die im mittleren Diagramm dargestellte Sauerstoffaktivität, erkennt man bei niedrigen o-Xylolmolenbrüchen einen Sprung von hoher Sauerstoffaktivität zu niedriger Sauerstoffaktivität, wobei dieser Sprung für die Katalysatoren VPO2 und VPO3 am größten ist. Im Bereich des Sprungs wurde die Stationaritätsbedingung erst nach etwa drei Stunden erreicht, während im Bereich der niedrigen Sauerstoffaktivität die Bedingung schon nach 30 Minuten erfüllt wurde. Die potentiometrischen Messungen können im Falle der VPO-Katalysatoren nur den Einfluß von Änderungen in der Gasphasenzusammensetzung abbilden, da stets die gleiche VPO-Elektrode benutzt wurde. Die im Verlauf der Sauerstoffaktivität angezeigte Unstetigkeit läßt sich aber nicht im Verlauf der Umsetzungsgeschwindigkeit des o-Xylols wiederfinden, weil die Umsetzungsgeschwindigkeit bei sehr kleinen Mengen o-Xylol auch nur sehr klein ist. Allerdings ist eine Verringerung des Umsatzes von etwa 90 auf etwa 60 % festzustellen. Im unteren Diagramm ist die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit aufgetragen. In diesem Fall läßt sich die Unstetigkeit im Bereich niedriger o-Xylolmolenbrüche erkennen.

Die Produktverteilung läßt ebenfalls auf eine Veränderung im Katalysator schließen.

Abb. 5-28 zeigt die Produktverteilung an den VPO-Katalysatoren und am Katalysator K7 als Funktion des o-Xylolmolenbruchs. Es sind die dimensionslose Konzentrationen von PSA und  $CO_x$  aufgetragen. An diesen Komponenten sind die größten Unterschiede zu beobachten, sowohl zwischen den verschiedenen Katalysatoren, wie auch für die einzelnen Katalysatoren innerhalb einer Meßreihe bei der Variation des o-Xylolmolenbruchs

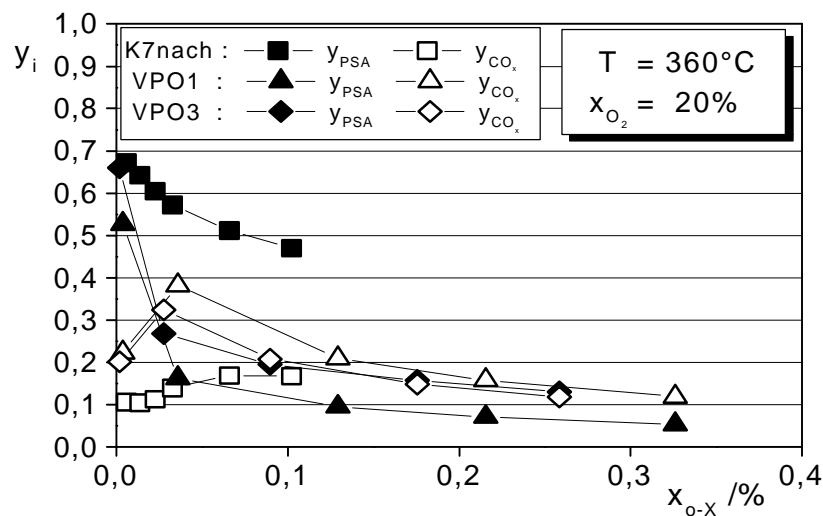


Abb. 5-28: Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den Katalysator K7 und die VPO-Katalysatoren

Bei niedrigen o-Xylolmolenbrüchen ist die Ausbeute an PSA an den VPO-Katalysatoren sehr hoch, am Katalysator VPO3 wird die gleiche Ausbeute wie am Katalysator K7 erreicht. Aber schon eine kleine Erhöhung des o-Xylolmolenbruchs reicht aus, um einen drastischen Rückgang der Ausbeute an PSA zu bewirken. Gleichzeitig steigt die Ausbeute an  $CO_x$ . Wie im Falle der Sauerstoffaktivität ist hier eine sprunghafte Änderung zu beobachten.

Die höher oxidierte  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub>-Phase scheint sehr aktiv und auch selektiv für die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA zu sein. Diese Phase ist aber nur stabil, wenn o-Xylol in sehr geringen Mengen unter 0,02 % vorhanden ist.

In einer Gasatmosphäre mit o-Xylolmolenbrüchen unter 0,06 % und über 20 % Sauerstoff können sehr hohe o-Xylolumsätze und hohe Ausbeuten an PSA an den VPO-Katalysatoren erreicht werden. In der nächsten Abbildung sind die dimensionslosen Konzentrationen von o-Xylol und PSA sowie die Sauerstoffaktivität als Funktion des Sauerstoffmolenbruchs in der Gasphase bei 360°C und einem konstanten o-Xyloleingangsmolenbruch von 0,056 % für die VPO-Katalysatoren und für den Katalysator K7 aufgetragen.

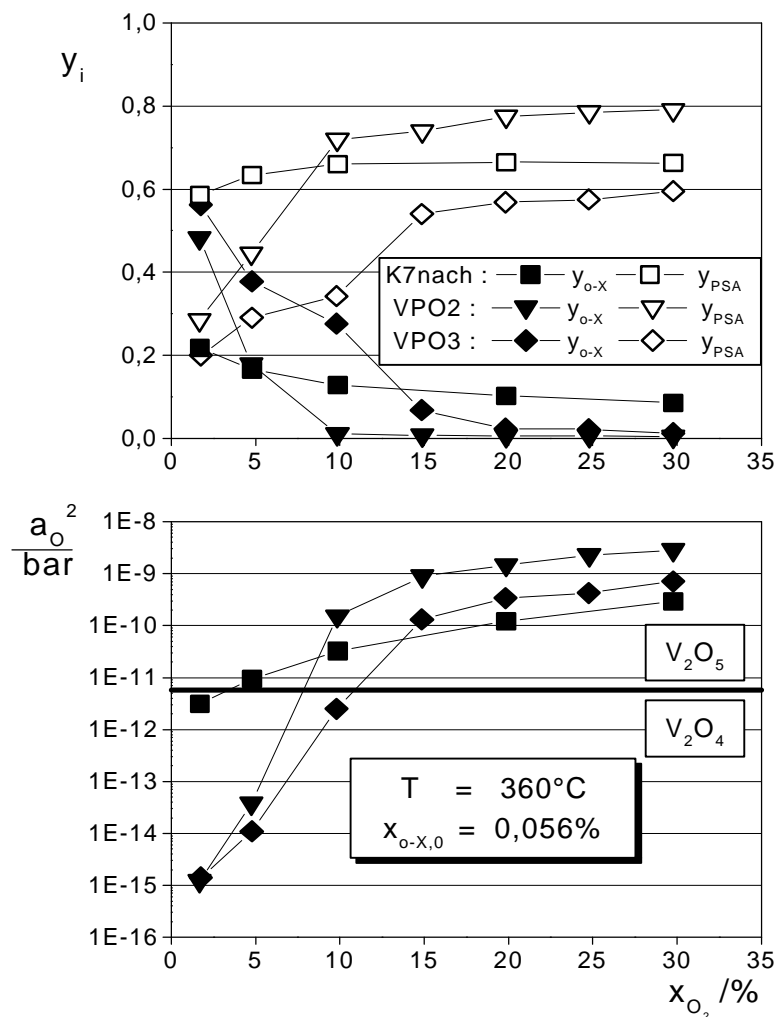


Abb. 5-29: Produktverteilung und Sauerstoffaktivität als Funktion des Sauerstoffmolenbruchs für den Katalysator K7 und die VPO-Katalysatoren

Der o-Xylolumsatz und die Ausbeute an PSA sind bei hohen Sauerstoffmolenbrüchen an allen Katalysatoren sehr hoch. Der o-Xylolumsatz ist bei Sauerstoffmolenbrüchen oberhalb 10 bzw. 15 % höher als 90 %. Damit ist die Bedingung für die ideale Rückvermischung zwar nicht mehr gegeben, die Veränderung im Katalysator wird aber dennoch deutlich. Der o-Xylolumsatz nimmt sprunghaft ab, wenn die Sauerstoffmenge unter 10 % für den Katalysator VPO2 und unter 15 % für den Katalysator VPO3 erniedrigt wird. Von über 90 % sinkt der Umsatz auf etwa 50 % bei einem Sauerstoffmolenbruch von ca. 2 %. Gleichzeitig verändern sich die Werte der Sauerstoffaktivität drastisch.

Die VPO-Katalysatoren befinden sich bei hohen Sauerstoffmolenbrüchen in einer höher oxidierten Form. Wird der Sauerstoffmolenbruch von 15 auf 5 % erniedrigt so nimmt der Wert der Sauerstoffaktivität für beide VPO-Katalysatoren um etwa fünf Größenordnungen ab. Im

Vergleich dazu ändert sich der Wert der Sauerstoffaktivität für den Katalysator K7 nur um eine Größenordnung.

Die massenbezogenen Werte der Sauerstoff- und o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit sind über dem gesamten untersuchten Bereich, also auch bei hohen Sauerstoffmolenbrüchen, für den Katalysator K7 höher als für die VPO-Katalysatoren.

Es ist offensichtlich, daß an den VPO-Katalysatoren die katalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung, die ihrerseits von den Reaktionsbedingungen abhängt, variiert. So ist der Umsatz an o-Xylol an der höher oxidierten  $\text{VOPO}_4$ -Phase deutlich höher als an der  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phase. Die Phasenänderung wird durch die sprunghafte Änderung der Werte der Sauerstoffaktivität abgebildet. Somit tritt die bei der Oxidation der  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe zu MSA beobachtete Phasenumwandlung auch im Falle der partiellen Oxidation von o-Xylol auf.

Die Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren besitzen eine höhere katalytische Aktivität und eine höhere Selektivität zum gewünschten Produkt PSA bei der partiellen Oxidation von o-Xylol. Im Gegensatz zu den VPO-Katalysatoren werden keine sprunghaften Änderungen der Werte der Sauerstoffaktivität beobachtet. Eine mögliche Erklärung dieses Befundes ist die Ausbildung der von Wagner genannten Mosaikstruktur, das räumliche nebeneinander Existieren zweier Phasen, im Bereich des Phasenübergangs (vgl. Kapitel 3.1) oder einfach die zuvor diskutierte hohe Anzahl an Vanadiumoxidphasen (vgl. Kapitel 5.1), zumal nachgewiesen wurde, daß der Übergang zwischen den verschiedenen oxidischen Phasen erleichtert wird, wenn das Vanadiumoxid auf der Anatas-Modifikation des Titandioxids vorliegt [33/98]. Somit sind diese Katalysatoren in der Lage, Sauerstoff im Gitter einzubinden oder abzugeben, ohne daß große Veränderungen in der Struktur auftreten. Dadurch bleiben die guten katalytischen Eigenschaften über weite Bereiche der Reaktantenzusammensetzung erhalten.

Anhand des Vergleichs mit den Messungen an den VPO-Katalysatoren konnte somit gezeigt werden, daß ein stetiger Phasenübergang eine spezifische Eigenschaft des Vanadiumoxiddkatalysators und nicht durch das Reaktantensystem bedingt ist.

## 5.6 Fazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die von Wagner /3/ vorgeschlagene Methode der Festkörperelektrolytpotentiometrie auf Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid angewandt.

Der beobachtete stetige Verlauf der Sauerstoffaktivität bei Variation der Reaktanten-zusammensetzung spiegelt die Tatsache wider, daß Vanadium oxidische Phasen bildet, in denen unterschiedliche Oxidationsstufen nebeneinander bestehen und die auf einfache Weise ineinander übergehen können.

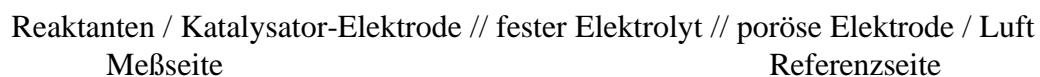
Bei den Messungen mit konstanter Sauerstoffkonzentration wurde ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der potentiometrisch bestimmten Sauerstoffaktivität und der pro Zeiteinheit am Katalysator umgesetzten  $O_2$ -Stoffmenge erkannt. Deuten läßt sich dieses wesentliche Ergebnis der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines Reduktions-Oxidations-Mechanismus, bei dem der oxidische Katalysator als Sauerstoffüberträger wirkt.

In Hinblick auf die eingangs gestellten Fragen kann abschließend festgestellt werden, daß die katalytische Aktivität der vanadiumoxidhaltigen Katalysatoren abhängig vom Oxidationsgrad des Vanadiums ist. An den Katalysatoren, deren Aktivkomponenten nach der gleichen Präparationsmethode hergestellt worden sind, korrelieren hohe Werte der Sauerstoff-verbrauchsgeschwindigkeit mit niedrigen Werten der Sauerstoffaktivität. Sowohl durch die Variation der Vanadiumoxidmenge als auch durch den Zusatz von Promotoren kann der Oxidationszustand des Vanadiums im Katalysator beeinflußt werden, allerdings verändert sich dadurch auch die Kinetik der am Katalysator ablaufenden Reaktionen, so daß nicht zwischen Ursache und Wirkung unterschieden werden kann. Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität kann für alle untersuchten Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren durch Katalysatorkennlinien wiedergegeben werden, deren Steigung und Lage durch den Vanadiumoxidgehalt und die Dotierung bestimmt wird.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid an Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren untersucht. Dabei sollten mögliche Zusammenhänge zwischen den intrinsischen Katalysatoreigenschaften und dem Oxidationszustand des katalytisch aktiven Vanadiumoxides untersucht werden. Insbesondere sollte der Einfluß des Vanadiumoxidgehalts im Katalysator und der Einfluß von Dotierungen auf die Kinetik der Umsetzung des o-Xylols und auf die Sauerstoffaktivität im oxidischen Katalysator bestimmt werden.

Zur Charakterisierung des Oxidationszustandes der aktiven Komponente unter den Bedingungen der Reaktion wurde die Methode der Festkörperelektrolytpotentiometrie angewandt. Der Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysator bildet dabei gleichzeitig die Elektrode einer elektrochemischen Festkörperelektrolytzelle der Form:



Zielgröße der potentiometrischen Messung ist die Sauerstoffaktivität im oxidischen Katalysator, die als Maß für dessen Oxidationszustand angesehen werden kann.

Die simultanen kinetischen und potentiometrischen Messungen wurden in einem gegen die Atmosphäre offenen, gradientenfreien Kreislaufsystem bei konstanten Reaktortemperaturen von 340 °C und 360 °C durchgeführt. Dabei wurde zum einen bei einem konstanten o-Xyloleintrittsmolenbruch die Sauerstoffkonzentration und zum anderen der o-Xylolmolenbruch bei konstanter Sauerstoffkonzentration variiert.

Zur Beschreibung der Produktverteilung der über mehrere Zwischenschritte ablaufenden partiellen Oxidation wurde ein dimensionsloses Konzentrationsmaß eingeführt, das die Verteilung des Kohlenstoffs auf die einzelnen Reaktanten angibt. Zur Quantifizierung der Kinetik wurden die massenbezogenen Umsetzungsgeschwindigkeiten von o-Xylol und Sauerstoff bestimmt.

Die mit normierten Konzentrationen dargestellte Produktverteilung entspricht der in der Literatur vertretenen Meinung über die Reaktionsfolge bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid. Danach läuft die partielle Oxidation ausgehend vom o-Xylol über die Zwischenprodukte o-Tolualdehyd und Phthalid ab, wobei das entstehende Phthalsäureanhydrid zu Maleinsäureanhydrid weiterreagieren kann. Durch die ebenfalls stattfindende Totaloxidation der kohlenstoffhaltigen Komponenten werden Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gebildet.

Anhand der Ergebnisse der simultanen kinetischen und potentiometrischen Messungen ist es möglich, Aussagen über die Wirkungsweise der Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren zu machen. Bei Messungen mit konstantem Sauerstoffgehalt in der Gasphase wurde ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der pro Zeiteinheit umgesetzten Sauerstoffmenge und der Sauerstoffaktivität im vanadiumoxidhaltigen Katalysator beobachtet. Deuten läßt sich dieses Ergebnis mit Hilfe eines Modells der Sauerstoffübertragung. So kann gezeigt werden, daß die Oxidation von o-Xylol einem Reduktions-Oxidations-Mechanismus unter Beteiligung des im Vanadiumoxidgitter gebundenen Sauerstoffs folgt.

Ein Katalysator mit 7 Gew.%  $V_2O_5$  (K7) zeigte über weite Variationsbereiche des Sauerstoffmolenbruchs und des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase eine hohe katalytische Aktivität und eine hohe Selektivität zu Phthalsäureanhydrid. Sowohl eine Erhöhung als auch eine Verringerung des Vanadiumoxidanteils im Katalysator führte zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität. Die Dotierung des Katalysators K7 mit unterschiedlichen Elementen (Cs, Li, Sn, Bi) führte ebenfalls zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität. Die verringerte katalytische Aktivität all dieser Katalysatoren korreliert mit höheren Werten der Sauerstoffaktivität im Vergleich zum Katalysator K7. Die Dotierung mit Pd führte zu einer verstärkten Totaloxidation der organischen Komponenten.

Die Werte der Sauerstoffaktivität zeigen bei der Phasenumwandlung  $V_2O_4/V_2O_5$  keine sprunghaften Änderungen. Dieser stetige Phasenübergang ist ein für Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren typisches Verhalten. Er kann auf die Existenz von Vanadiumoxiden mit intermediärem Sauerstoffgehalt wie  $V_3O_7$  oder  $V_6O_{13}$  zurückgeführt werden.



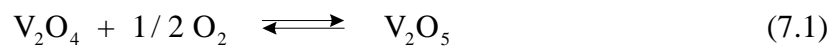
Ein Vergleich des Katalysators K7 mit VPO-Katalysatoren hat gezeigt, daß dieser stetige Übergang der Sauerstoffaktivität im Bereich einer Phasengrenze allein auf die spezifischen Eigenschaften des Vanadium/Sauerstoff-Systems zurückgeführt werden kann. Am VPO-Katalysator treten sprunghafte Änderungen der Sauerstoffaktivität beim Übergang der  $\text{VOPO}_4$  in die  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phase auf, die eine deutliche Veränderung der katalytischen Eigenschaften des Katalysators bewirken.

Ein Vergleich des Katalysators K7 mit Katalysatoren, die für die selektive katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak konzipiert wurden, zeigt, daß bei der partiellen Oxidation von o-Xylol eine große spezifische Oberfläche negative Auswirkungen auf die Selektivität zu PSA hat und daß diese Reaktion deutlich struktursensitiver ist als die Reduktion von NO.

## 7 Anhang

### 7.1 Berechnung der Phasengrenzaktivitäten

Unter der Annahme, daß sich keine oxidischen Mischphasen ausbilden, können mit Hilfe tabellierter thermodynamischer Daten die Phasengrenzaktivitäten bzw. die äquivalenten Zersetzungsdrücke der untersuchten Metall/Sauerstoff-Systeme berechnet werden /99/. Dieses wird hier beispielhaft für die Phasenumwandlungsreaktion von  $V_2O_4$  zu  $V_2O_5$  gezeigt.



Im Gleichgewicht gilt:

$$\begin{aligned} \sum_i v_i \cdot G_i\{T, p_i\} &= -R \cdot T \cdot \ln\left(K_p \cdot (p^o)^{-\sum v_{i,gas}}\right) \\ \sum_i v_i \cdot G_i\{T, p_i\} &= -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}^*}{p^o}\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (7.2)$$

mit:  $G_i\{T, p_i\}$  : freie Enthalpie der Komponente i bei  $p = p^o = 1,013 \text{ bar}$ ,  $[G_i] = \text{J} / \text{mol}$

$n_i$  : stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i,  $[n_i] = 1$

$K_p$  : Gleichgewichtskonstante,  $[K_p] = \text{bar}^{\sum n_{i,gas}}$

$p_{O_2}^*$  : Zersetzungsdruck,  $[p_{O_2}^*] = \text{bar}$

$n_{i,gas}$  : stöchiometrischer Koeffizient der gasförmigen Komponente i,  $[n_{i,gas}] = 1$

In Tab. 7-1 sind für verschiedene Systeme die Phasengrenzaktivitäten bzw. die Zersetzungsdrücke angegeben. Man kann der Tabelle entnehmen, daß die Phasengrenzaktivitäten im Titan/Sauerstoff- und im Silizium/Sauerstoff-System um Größenordnungen geringer sind als die im Rahmen dieser Arbeit potentiometrisch bestimmten Sauerstoffaktivitäten. Phasenumwandlungen sind in diesen Systemen also nicht zu erwarten.

Umwandlungsreaktion	$a_{\text{O}}^{*2}$ (340°C)/bar	$a_{\text{O}}^{*2}$ (360°C)/bar
$\text{V}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$	$1,13 \cdot 10^{-12}$	$5,78 \cdot 10^{-12}$
$\text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_4$	$5,25 \cdot 10^{-27}$	$2,58 \cdot 10^{-25}$
$\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$	$1,52 \cdot 10^{-52}$	$1,25 \cdot 10^{-48}$
$\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2$	$5,10 \cdot 10^{-69}$	$2,50 \cdot 10^{-63}$

Tab. 7-1: Phasengrenzaktivitäten verschiedener Systeme

In Abb. 7-1 ist das Phasendiagramm des Systems  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_3/\text{VO}/\text{V}$  dargestellt, das mit Hilfe der thermodynamischen Daten berechnet wurde [6].

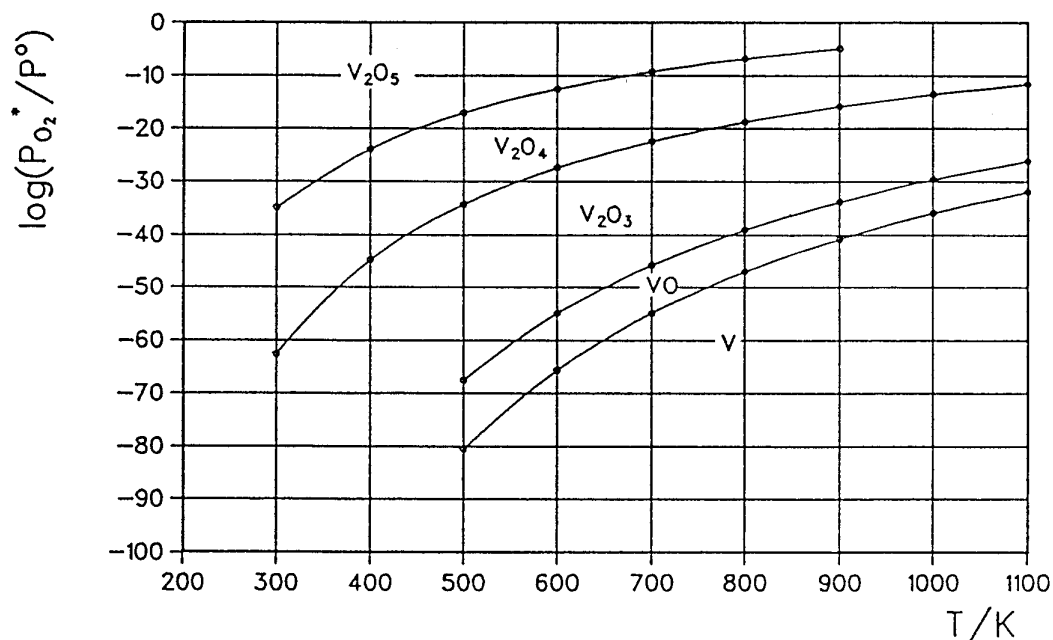


Abb. 7-1: Phasendiagramm des Vanadiumoxides [6]

## 7.2 Gradientenfreiheit des rückvermischten Systems

Mit Hilfe einer Sprungantwort kann überprüft werden, ob das Kreislaufsystem als ideal rückvermischt angesehen werden kann. Zunächst wird dem System Sauerstoff zugeführt bis sich eine konstante Konzentration einstellt. Dann wird zum Zeitpunkt  $t = 0$  die Sauerstoffzufuhr unterbunden. Die zeitliche Änderung der Konzentration des Sauerstoffs wird danach kontinuierlich aufgezeichnet.

Für einen ideal rückvermischten Rührkessel lautet die Stoffbilanz für  $t > 0$  im instationären Zustand:

$$[c_0 - c(t)] \cdot \dot{V} = \frac{d(c(t) \cdot V)}{dt} \quad (7.3)$$

mit:

- $c_0$  : Konzentration im System zum Zeitpunkt  $t = 0$ ,  $[c_0] = \text{mol} / \text{m}^3$
- $c(t)$  : Konzentration im System zum Zeitpunkt  $t$ ,  $[c(t)] = \text{mol} / \text{m}^3$
- $\dot{V}$  : Volumenstrom,  $[\dot{V}] = \text{m}^3 / \text{s}$
- $V$  : Volumen des Kreislaufsystems,  $[V] = \text{m}^3$

Unter der Voraussetzung, daß  $\dot{V}$  konstant ist, liefert die Integration der Gleichung (7.3):

$$c(t) = c_0 \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_s}\right] \quad (7.4)$$

$$\tau_s = \frac{V}{\dot{V}} \quad (7.5)$$

mit:  $\tau_s$  : Zeitkonstante des Systems,  $[\tau_s] = \text{s}$

Durch Umformen und Logarithmieren der Gleichung (7.4) erhält man eine Geradengleichung, deren Steigung den Reziprokwert der Zeitkonstante  $\tau_s$  bildet.

$$-\ln \frac{c(t)}{c_0} = \frac{t}{\tau_s} \quad (7.6)$$

In Abb. 7-2 ist die Sprungantwort des Kreislaufsystems dargestellt.

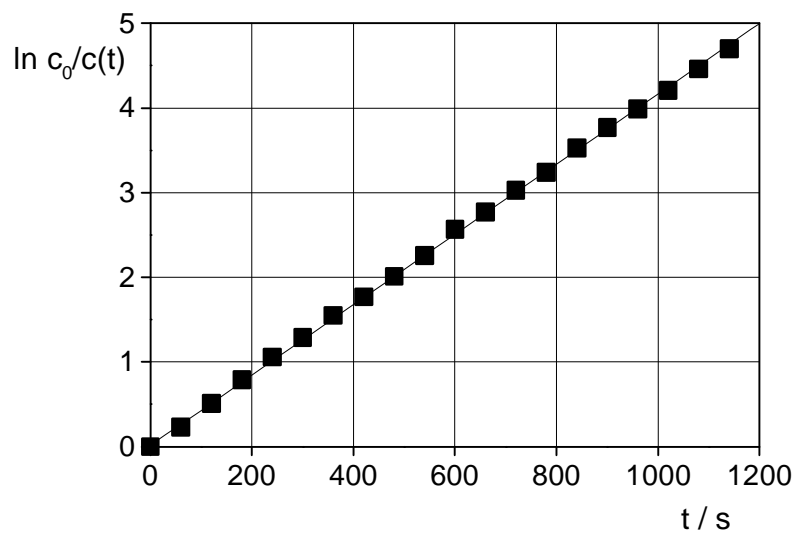


Abb. 7-2: Sprungantwort des Kreislautsystems

Die Werte liegen bis zu einer Zeit von  $t = 1000$  s nahezu auf einer Gerade, so daß das Kreislautsystem näherungsweise als ideal rückvermischt angesehen werden kann. Die aus der Steigung berechnete Zeitkonstante des Systems  $t_s$  beträgt 242 s. Mit dem Volumenstrom von 160 ml/min kann das Volumen des Kreislautsystems zu 0,65 l berechnet werden.

### 7.3 Abschätzung von Stofftransporteinflüssen

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen an den unterschiedlichen Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren können durch Stofftransporteffekte beeinflußt werden. In den beiden folgenden Abschnitten wird abgeschätzt, wie groß diese Einflüsse auf die Messungen sind.

Es muß hierbei grundsätzlich zwischen dem Einfluß des äußeren Stofftransportes in der Grenzschicht Gasphase/äußere Katalysatoroberfläche und dem Einfluß des inneren Stofftransportwiderstandes in dem porösen Katalysatorgefüge unterschieden werden.

### 7.3.1 Einfluß des äußeren Stofftransportes

Der größte Einfluß des gaseitigen Stofftransportwiderstandes auf die Kinetik ist bei einer Reaktortemperatur von 360°C zu erwarten, da bei dieser Temperatur die am Katalysator umgesetzten Stoffmengen am größten sind und so der Einfluß des äußeren Stofftransportes maximal wird.

Im stationären Zustand der katalysierten Reaktion gilt, daß die pro Zeiteinheit vom Kern der Gasphase an die Oberfläche des Katalysators transportierten Stoffmengen der Reaktanten gleich den pro Zeiteinheit in der Reaktion umgesetzten Stoffmengen sind. Unter Verwendung des linearen kinetischen Ansatzes für die Stoffübertragung gilt /100/:

$$\Delta \dot{n}_i' = \beta \cdot (c_i - \tilde{c}_i) \quad (7.7)$$

mit:  $\Delta \dot{n}_i'$  : pro Flächen- und Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge der  
Komponente i,  $[\Delta \dot{n}_i'] = \text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$   
 $\beta$  : Stoffübergangskoeffizient,  $[\beta] = \text{m/s}$   
 $c_i$  : Konzentration der Komponente i im Kern der Gasphase,  
 $[c_i] = \text{mol/m}^3$   
 $\tilde{c}_i$  : Konzentration der Komponente i an der Katalysatoroberfläche,  
 $[\tilde{c}_i] = \text{mol/m}^3$

Zur Abschätzung des Einflusses des gaseitigen Stofftransportwiderstandes auf die beobachtete Kinetik wird das Verhältnis von treibendem Konzentrationsgefälle zur Gasphasenkonzentration verwendet /100/:

$$\frac{c_i - \tilde{c}_i}{c_i} = \frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{\Delta \dot{n}_i'}{c_i \cdot \beta} \quad (7.8)$$

Aus den Meßgrößen kann nach Gleichung (7.9)  $\Delta \dot{n}_i'$  direkt bestimmt werden /100/:

$$\Delta \dot{n}_i' = \frac{1}{A_K} \cdot \frac{p_N \cdot \dot{V}_N}{R \cdot T_N} \cdot (x_{i,\text{ein}} - x_{i,\text{aus}}) \quad (7.9)$$

mit:	$A_K$	: Geometrische Oberfläche des Katalysators, $[A_K] = \text{m}^2$
		Katalysatorelektrode: $A_K = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$
		Katalysatorkugeln (300 Kugeln): $A_K = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
	$\dot{V}_N$	: Normvolumenstrom, $\dot{V}_N = 2,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{s}$
	$p_N$	: Normdruck, $p_N = 1,013 \text{ bar}$
	$R$	: Allgemeine Gaskonstante, $R = 8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$
	$T_N$	: Normtemperatur, $T_N = 273.15 \text{ K}$

Der Stoffübergangskoeffizient wird aus der Sherwood-Zahl berechnet /100/:

$$\text{Sh} = \frac{\beta \cdot L}{D_{i,j}} \quad (7.10)$$

mit:	$\text{Sh}$	: Sherwood-Zahl, $[\text{Sh}] = 1$
	$L$	: Charakteristische Länge, $[L] = \text{m}$
	$D_{i,j}$	: Binärer Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Komponente j, $[D_{i,j}] = \text{m}^2/\text{s}$

Zur Bestimmung der Sherwood-Zahl wird die folgende Korrelation verwendet, die den Fall einer aus einer Düse senkrecht angeströmten ebenen Fläche beschreibt /101/ und damit eine Abschätzung des äußeren Stofftransporteinflusses für den Fall der elektrochemischen Zelle ermöglicht:

$$\text{Sh} = \text{Sc}^{0,42} \cdot F(\text{Re}) \cdot G\left(\frac{r}{D}, \frac{H}{D}\right) \quad (7.11)$$

$$G\left(\frac{r}{D}, \frac{H}{D}\right) = \frac{D}{r} \cdot \frac{1 - 1,1 \cdot \frac{D}{r}}{1 + 0,1 \cdot \left(\frac{H}{D} - 6\right) \cdot \frac{D}{r}} \quad (7.12)$$

$$F(\text{Re}) = 2 \cdot \sqrt{\text{Re} \cdot \left(1 + \frac{\text{Re}^{0,55}}{200}\right)} \quad (7.13)$$

$$\text{Re} = \frac{u \cdot L}{\nu} \quad (7.14)$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{i,j}} \quad (7.15)$$

mit	$G\left(\frac{r}{D}, \frac{H}{D}\right)$	: Funktion von $\frac{r}{D}$ und $\frac{H}{D}$
	$F(Re)$	: Funktion von $Re$
	$Re$	: Reynolds-Zahl, $[Re] = 1$
	$Sh$	: Mittlere Sherwood-Zahl, $[Sh] = 1$
	$Sc$	: Schmidt-Zahl, $[Sc] = 1$
	$D$	: Durchmesser der Düse, $D = 3 \text{ mm}$
	$r$	: Radius des Düsengebietes, $r = 12 \text{ mm}$
	$H$	: Abstand zwischen Düse und Prallplatte, $H = 10 \text{ mm}$
	$u$	: Mittlere Leerrohrgeschwindigkeit
	$\nu$	: Kinematische Viskosität, $[\nu] = \text{m}^2/\text{s}$

In der Abb. 7-3 ist der Fall der aus einer Düse senkrecht angeströmten ebenen Fläche schematisch dargestellt.

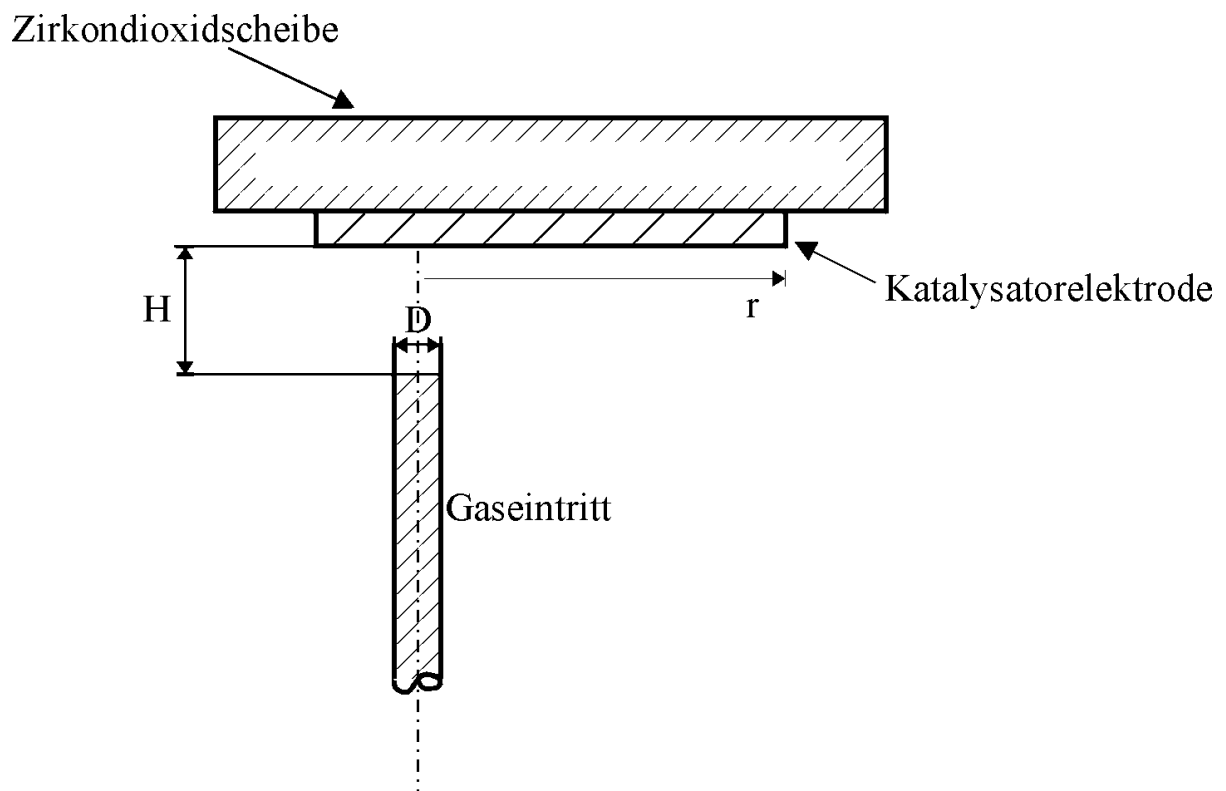


Abb. 7-3: Schematische Darstellung der aus einer Düse senkrecht angeströmten ebenen Fläche



Für die kinematische Viskosität der Gasmischung wird näherungsweise diejenige der Luft angenommen /102/. Die mittlere Leerrohrgeschwindigkeit läßt sich aus dem Verhältnis von Volumenstrom im Reaktor zu durchströmter Querschnittsfläche berechnen:

$$u = \frac{\dot{V}_R(T_R, p_R)}{A_R} \quad (7.16)$$

mit:  $\dot{V}_R(T_R, p_R)$  : Volumenstrom im Reaktor bei  $T_R$  und  $p_R$ , [ $\dot{V}_R$ ] = m<sup>3</sup>/s  
 $A_R$  : Querschnittsfläche des Zuleitungsrohres, [ $A_R$ ] = m<sup>2</sup>

Die Fläche  $A_R$  ist die durchströmte Querschnittsfläche des Zuleitungsrohres, das einen inneren Durchmesser von  $D = 3$  mm hat. Der Volumenstrom im Reaktor  $\dot{V}_R$  wird mit Hilfe des idealen Gasgesetzes aus dem Eintrittsvolumenstrom und dem Kreislaufverhältnis  $K = \dot{V}_R / \dot{V} = 32$  ermittelt. Und somit gilt:

$$\dot{V}_R(T_R, p_R) = \dot{V}_N \cdot (1 + K) \cdot \frac{T_R}{T_N} \cdot \frac{p_N}{p_R} \quad (7.17)$$

Für die Strömungsgeschwindigkeit und die Reynolds-Zahl bei 360°C ergeben sich die in der Tab. 7-2 aufgeführten Werte. Die charakteristische Länge  $L$  in den Gleichungen 7.11 und 7.14 entspricht hier dem Innendurchmesser des Rohred für den Gaseintritt ( $L=D=3\text{mm}$ ).

	T °C	u m/s	L m	$\eta$ m <sup>2</sup> /s	Re
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	360	28,79	0,003	$5,70 \cdot 10^{-5}$	1515

Tab. 7-2: Berechnung der Reynolds-Zahl für die elektrochemische Zelle

Aufgrund der niedrigen Reynolds-Zahl muß die Sherwood-Zahl nach der Gleichung (7.18) bestimmt werden. Für eine laminare Rohrströmung ( $Re < 2300$ ) gilt:

$$Sh_{lam} = 0,664 \cdot \sqrt[3]{Sc} \cdot \sqrt{Re} \quad (7.18)$$

Zur Bestimmung der Schmidt-Zahl und des Stoffübergangskoeffizienten wird der binäre Diffusionskoeffizient der Komponente o-Xylol in Luft benötigt, der mit Hilfe einer von Satterfield /103/ vorgeschlagenen empirischen Korrelation berechnet wird. In Tab. 7-7 sind die Zahlenwerte zur Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten dargestellt.

	T °C	$D_{i,j}$ cm <sup>2</sup> /s	Sc	Sh <sub>lam</sub>	<b>b</b> m/s
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> /Luft	360	0,172	3,314	38,53	0,22

Tab. 7-3: Berechnung des mittleren Stoffübergangskoeffizienten

In Tab. 7-4 und Tab. 7-5 sind die Abschätzungen des äußeren Stofftransporteinflusses bei konstanter o-Xylol-Konzentration in der Gasphase für die Katalysatoren der elektrochemischen Zelle dargestellt. Die maximalen Umsetzungsgeschwindigkeiten des o-Xylols wurden bei einer Temperatur von 360°C bei dem Katalysator K7 und dem Katalysator KSCR2 gemessen, für die deshalb die relative Konzentrationsabnahme berechnet wurde. Bei der Berechnung von  $\Delta \dot{n}'_{o-x}$  nach Gleichung (7.9) wurde berücksichtigt, daß an der Elektrode nur ein Bruchteil der Umsetzung stattfindet. Im Fall des Katalysators K7 beträgt die Katalysatormasse der Elektrode gerade mal 1/15 der Gesamtmasse. Deswegen wird angenommen, daß nur 1/15 der Umsetzung an der Elektrode stattfindet. Im Fall des Katalysators KSCR2 beträgt die Katalysatormasse ¼ der Gesamtmasse,  $\Delta \dot{n}'_{o-x}$  wurde entsprechend korrigiert.

$c_{o-x}$ mol/m <sup>3</sup>	$\Delta \dot{n}'_{o-x}$ mol/(m <sup>2</sup> s)	$\frac{\Delta c_{o-x}}{c_{o-x}}$
0,0068	$4,69 \cdot 10^{-5}$	0,031
0,0143	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,024
0,0237	$9,65 \cdot 10^{-5}$	0,018
0,0368	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,014
0,0479	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,013

Tab. 7-4: Relative Konzentrationsabnahme bei T = 360°C an der Katalysatorelektrode des Katalysators K7

$c_{o-x}$ mol/m <sup>3</sup>	$\Delta n'_{o-x}$ mol/(m <sup>2</sup> s)	$\frac{\Delta c_{o-x}}{c_{o-x}}$
0,0065	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,133
0,0147	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,081
0,0228	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,066
0,0384	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,044
0,0479	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,042

Tab. 7-5: Relative Konzentrationsabnahme bei T = 360°C an der Katalysatorelektrode des Katalysators KSCR2

An Hand dieser Abschätzung sieht man, daß ein Einfluß des äußeren Stofftransportes im Reaktor mit der elektrochemischen Zelle vernachlässigt werden kann. Es muß nun noch überprüft werden, ob auch im Glasreaktor, der mit Katalysatorkugeln gefüllt ist, ein bestimmender Einfluß des äußeren Stofftransportes ausgeschlossen werden kann.

Für eine durchströmte Kugelschüttung gilt folgender Ansatz /100/:

$$Sh = (1 + 1,5 \cdot (1 - \psi)) \cdot Sh_{EK} \quad (7.19)$$

$$Sh_{EK} = Sh_{min} + \sqrt{(Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2)} \quad (7.20)$$

$$Sh_{min} = 2 \quad (7.21)$$

$$Sh_{lam} = 0,664 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (7.22)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,44(Sc^{0,66} - 1) \cdot Re^{-0,1}} \quad (7.23)$$

$$Re = \frac{u \cdot L}{\psi \cdot \nu} \quad (7.24)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{i,j}} \quad (7.25)$$

mit:

$\psi$	: Porosität der Schüttung, $[\psi] = 1$
$\nu$	: Kinematische Viskosität des Fluids, $[\nu] = m^2/s$
$u$	: Leerrohrgeschwindigkeit des Fluids, $[u] = m/s$

Die Leerrohrgeschwindigkeit wird nach Gleichung (7.16) berechnet. Als durchströmter Querschnitt wird der Reaktorquerschnitt ( $D = 12 \text{ mm}$ ) und als charakteristische Länge wird der Durchmesser eines Katalysatorkorns ( $L = 3 \text{ mm}$ ) eingesetzt. Die Porosität wird mit einem Wert von 0,4 abgeschätzt.

In Tab. 7-6 und Tab. 7-7 sind die Zahlenwerte zur Berechnung der Reynolds-Zahl und des Stoffübergangskoeffizienten bei der Durchströmung der Katalysatorschüttung aufgeführt.

	T °C	u m/s	L m	$n$ m <sup>2</sup> /s	Re
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	360	1,80	0,003	$5,70 \cdot 10^{-5}$	236

Tab. 7-6: Berechnung der Reynolds-Zahl bei Durchströmung der Schüttung

	T °C	D <sub>i,j</sub> cm <sup>2</sup> /s	Sc	Sh	$b$ m/s
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> /Luft	360	0,172	3,314	33,42	0,19

Tab. 7-7: Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten

Die in den Tabellen Tab. 7-8 und Tab. 7-9 aufgeführten Werte für die relative Konzentrationsabnahme zeigen, daß auch bei der Durchströmung der Kugelschüttung keine Beeinflussung der Kinetik durch äußeren Stofftransport besteht. Bei der Berechnung von  $\Delta \dot{n}'_{o-x}$  nach Gleichung (7.9) wurde für die geometrische Oberfläche der Katalysatorkugeln im Fall des Katalysator K7 ein Wert von  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ , entsprechend 300 Kugeln, und im Fall des Katalysators KSCR2 ein Wert von  $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$  für 150 Kugeln, eingesetzt.

$c_{o-x}$ mol/m <sup>3</sup>	$\Delta \dot{n}'_{o-x}$ mol/(m <sup>2</sup> s)	$\frac{\Delta c_{o-x}}{c_{o-x}}$
0,0068	$2,07 \cdot 10^{-5}$	0,013
0,0143	$3,26 \cdot 10^{-5}$	0,010
0,0237	$4,26 \cdot 10^{-5}$	0,008
0,0368	$5,00 \cdot 10^{-5}$	0,006
0,0479	$6,06 \cdot 10^{-5}$	0,0057

Tab. 7-8: Relative Konzentrationsabnahme bei T = 360 °C an den Katalysatorkugeln des Katalysators K7

$c_{o-x}$ mol/m <sup>3</sup>	$\Delta \dot{n}'_{o-x}$ mol/(m <sup>2</sup> s)	$\frac{\Delta c_{o-x}}{c_{o-x}}$
0,0065	$4,24 \cdot 10^{-5}$	0,029
0,0147	$5,89 \cdot 10^{-5}$	0,018
0,0228	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,015
0,0384	$8,38 \cdot 10^{-5}$	0,010
0,0479	$9,8 \cdot 10^{-5}$	0,009

Tab. 7-9: Relative Konzentrationsabnahme bei T = 360 °C an den Katalysatorkugeln des Katalysators KSCR2

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß weder bei der Anströmung in der Festkörperelektrolytzelle noch bei der Durchströmung der Katalysatorkugelschüttung eine bestimmende Beeinflussung der Kinetik durch äußere Stofftransportvorgänge auftritt.

Im folgenden Abschnitt wird abgeschätzt, ob Vorgänge des inneren Stofftransportes einen Einfluß auf die beobachtete Kinetik haben können.

### 7.3.2 Einfluß des inneren Stofftransportes

Zur Abschätzung des Einflusses des Stofftransportwiderstandes innerhalb der porösen Vanadiumoxid/Titanoxid-Schicht auf die beobachtete Kinetik wird die dimensionslose Weisz-Zahl verwendet [104]. Für Weisz-Zahlen kleiner 1 kann der Einfluß des inneren Stofftransportes vernachlässigt werden.

$$W_Z = \frac{\Delta \dot{n}_i \cdot L_K}{D_{\text{eff}} \cdot A_K \cdot c_i} \quad (7.26)$$

mit:	$W_Z$	:Weisz-Zahl, $[W_Z] = 1$
	$L_K$	:Charakteristische Diffusionslänge, $[L_K] = \text{m}$
	$D_{\text{eff}}$	:Effektiver Diffusionskoeffizient, $[D_{\text{eff}}] = \text{m}^2/\text{s}$
	$A_K$	:Geometrische Oberfläche des Katalysators (Katalysatorelektrode + Katalysatorkugeln) $A_K = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
	$c_i$	:Gasphasenkonzentration der Komponente i, $[c_i] = \text{mol}/\text{m}^3$
	$\Delta \dot{n}_i$	:Pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge der Komponente i, $[\Delta \dot{n}_i] = \text{mol}/\text{s}$

Die charakteristische Diffusionslänge, die der Katalysatorschichtdicke entspricht, wurde auf etwa 50  $\mu\text{m}$  geschätzt. Der effektive Diffusionskoeffizient kann mit der in Gleichung (7.27) dargestellten Beziehung abgeschätzt werden:

$$D_{\text{eff}} = D_{p,i} \cdot \epsilon \cdot \chi \quad (7.27)$$

mit:	$D_{p,i}$	:Porendiffusionskoeffizient, $[D_{p,i}] = \text{m}^2/\text{s}$
	$\epsilon$	:Porosität, $[\epsilon] = 1$
	$\chi$	:Labyrinthfaktor, $[\chi] = 1$

Die Porosität wurde auf einen Wert von 0,6 geschätzt. Der Labyrinthfaktor, der gewöhnlich zwischen 0,1 und 0,5 liegt, wurde zu 0,3 gewählt /105/. Der Porendiffusionskoeffizient kann unter Vernachlässigung eines Nettostoffstromes aus dem binären und aus dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten bestimmt werden:

$$D_{p,i} = \left( \frac{1}{D_{i,j}} + \frac{1}{D_{K,i}} \right)^{-1} \quad (7.28)$$

mit:  $D_{K,i}$  : Knudsen-Diffusionskoeffizient,  $[D_{K,i}] = \text{m}^2/\text{s}$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient wird nach der folgenden Gleichung /105/ berechnet:

$$D_{K,i} = 9,7 \cdot 10^3 \cdot \frac{r_p}{\text{cm}} \cdot \sqrt{\left( \frac{T / \text{K}}{M_i / (\text{g} / \text{mol})} \right)} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (7.29)$$

mit:  $r_p$  : Porenradius,  $[r_p] = \text{m}$   
 $T$  : Temperatur,  $[T] = \text{K}$   
 $M_i$  : Molekulargewicht der Komponente i,  $[M_i] = \text{g/mol}$

Der mittlere Porenradius wird mit einem Wert von 50 nm abgeschätzt. Grundlage der Abschätzung war eine Untersuchung der Porenradienverteilung mittels Quecksilberporosimetrie an undotierten V/Ti-Katalysatoren. In Tab. 7-10 sind die Zahlenwerte der Berechnung dargestellt.

	T °C	$D_{K,i}$ $\text{m}^2/\text{s}$	$D_{i,j}$ $\text{m}^2/\text{s}$	$D_{p,i}$ $\text{m}^2/\text{s}$	$D_{\text{eff}}$ $\text{m}^2/\text{s}$
$\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Luft}$	360	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$

Tab. 7-10: Zahlenwerte der Diffusionskoeffizienten

In Tab. 7-11 sind die berechneten Weisz-Zahlen für die Meßreihe des Katalysators K7 und in Tab. 7-12 die für die Meßreihe des Katalysators KSCR2 dargestellt. Bei 360°C wurden an diesen Katalysatoren die größten Stoffmengen umgesetzt und somit ist hier der Einfluß des inneren Stofftransportes auf die beobachtete Kinetik maximal.

$\Delta \dot{n}_{o-X}$ mol/s	W <sub>Z</sub>
$1,76 \cdot 10^{-7}$	0,11
$2,77 \cdot 10^{-7}$	0,085
$3,62 \cdot 10^{-7}$	0,067
$4,24 \cdot 10^{-7}$	0,051
$5,15 \cdot 10^{-7}$	0,047

Tab. 7-11: Weisz-Zahlen zur Überprüfung des inneren Stofftransports am Katalysator K7

$\Delta \dot{n}_{o-X}$ mol/s	W <sub>Z</sub>
$1,9 \cdot 10^{-7}$	0,26
$2,65 \cdot 10^{-7}$	0,161
$3,32 \cdot 10^{-7}$	0,131
$3,77 \cdot 10^{-7}$	0,088
$4,41 \cdot 10^{-7}$	0,083

Tab. 7-12: Weisz-Zahlen zur Überprüfung des inneren Stofftransports am Katalysator KSCR2

Die Weisz-Zahlen sind deutlich kleiner als 1. Somit ist nicht mit einer Beeinflussung der Kinetik durch den inneren Stofftransport zu rechnen.

Da die Abschätzung der Beeinflussung durch inneren und äußeren Stofftransport beispielhaft für die Katalysatoren K7 und KSCR2 durchgeführt wurde, die im Rahmen der Meßreihen die höchsten Umsetzungsgeschwindigkeiten des o-Xylols zeigten, können auch für die anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren Stofftransporteinflüsse vernachlässigt werden.



#### 7.4 Temperaturprogramme bei der Katalysatorpräparation

In Tab. 7-13 ist das Temperaturprogramm aufgeführt, das bei der in Kapitel 4.2 beschriebenen Präparation der Platinreferenzelektrode verwendet wurde.

Zeit in min	Aufheizgeschwindigkeit in °C/min	Temperatur in °C
0	-	25
420	0,9	400
30	-	400
180	2,2	800
60	-	800
180	-4,3	25

Tab. 7-13: Empirisch ermitteltes Temperaturprogramm zur Präparation der Platinelektrode /5/

Das Temperaturprogramm zu der in Kapitel 4.2 beschriebenen Präparation der meßseitigen Katalysator-Elektrode und der katalysatorbeschichteten Steatitkugeln ist in Tab. 7-14 aufgeführt.

Zeit in min	Aufheizgeschwindigkeit in °C/min	Temperatur in °C
0	-	25
420	1	450
60	-	450
120	-3,5	25

Tab. 7-14: Empirisch ermitteltes Temperaturprogramm zur Präparation der Katalysatorelektrode und der beschichteten Steatitkugeln /6/

## 7.5 Gasanalyse

Zur Konzentrationsbestimmung der organischen Komponenten wurde ein Gaschromatograph mit integrierter Probenschleife, Kapillarsäule und Flammenionisations-detektor benutzt: Varian GC 3400 cx.

Kapillarsäule : HP-5 (Crosslinked 5 % Ph Me Silicone)

Filmdicke: 0,25  $\mu\text{m}$

Innendurchmesser: 0,32 mm

Länge: 30 m

Injektor- und Detektortemperatur : 300°C

Trärgas : Stickstoff (5.0, Messer Griesheim)

Mit Hilfe des in Abb. 7-4 gezeigten Temperaturprogramms konnte die in Abb. 7-5 dargestellte Stofftrennung erreicht werden. Die Substanzen wurden den entsprechenden Retentionszeiten mit Vergleich mit den Retentionszeiten der authentischen Substanzen zugeordnet. Abb. 7-5 stellt ein typisches Chromatogramm dar.

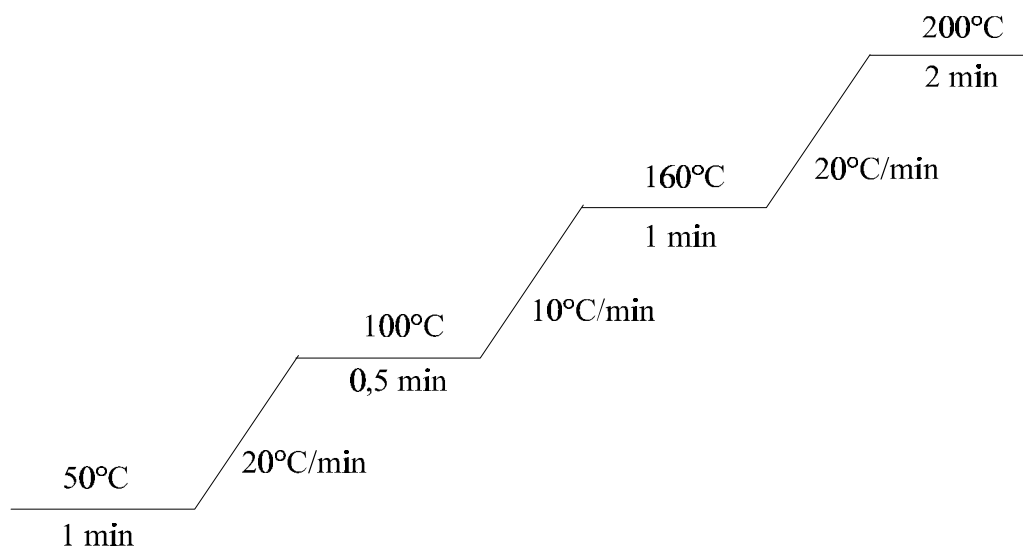


Abb. 7-4: Temperaturprogramm des Gaschromatographen



Das Verhältnis der Proportionalitätsfaktoren wird nach einer von Ackman angegebenen Methode berechnet /106//107/, nach der die Intensität des FID-Signals in erster Linie von der Struktur der untersuchten Substanz abhängt. Ein Molekül besitzt danach eine relative molare Anzeigeempfindlichkeit (RMR), an der jede funktionelle Gruppe des Moleküls mit einem bestimmten RMR-Inkrement beteiligt ist. Die RMR-Werte der Reaktanten werden zweckmäßigerweise auf eine Bezugssubstanz B bezogen.

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{q_j \cdot F_i}{q_i \cdot F_j} = \frac{\frac{RMR_j}{RMR_B} \cdot F_i}{\frac{RMR_i}{RMR_B} \cdot F_j} = \frac{f_i \cdot F_i}{f_j \cdot F_j} \quad (7.32)$$

In Tab. 7-15 sind die in dieser Arbeit verwendeten Korrekturfaktoren zusammen mit den Retentionszeiten angegeben. Die Korrekturfaktoren konnten weitgehend experimentell bestätigt werden.

Substanz i	Retentionszeit in min	RMR <sub>i</sub>	$f_i = \frac{RMR_B}{RMR_i}$
o-Xylol	4,6	863	1
PSA	9,8	618	1,4
o-Tolualdehyd	6,5	762	1,13
Phthalid	10,3	682	1,26
MSA	4,2	233	3,7

Tab. 7-15: Retentionszeiten, RMR-Werte und daraus berechnete Korrekturfaktoren mit o-Xylol als Bezugssubstanz

Der Umsatz nach Gleichung (4.2) läßt sich dann wie folgt bestimmen:

$$U_{o-X} = \frac{\dot{n}_{o-X,ein} - \dot{n}_{o-X}}{\dot{n}_{o-X,ein}} = \frac{F_{o-X,ein} - F_{o-X}}{F_{o-X,ein}} \quad (7.33)$$

Für die dimensionslose Konzentration  $y_i$  nach Gleichung (4.1) ergibt sich:

$$y_i = \frac{\epsilon_i \cdot \dot{n}_i}{\epsilon_{o-X} \cdot \dot{n}_{o-X,\text{ein}}} = \frac{\epsilon_i \cdot f_i \cdot F_i}{\epsilon_{o-X} \cdot f_{o-X} \cdot F_{o-X,\text{ein}}} \quad (7.34)$$

Aus der Kohlenstoffbilanz folgt, daß der Kohlenstoffanteil  $y_{\text{CO}_2,\text{TO}}$  nach der Totaloxidation gleich dem Kohlenstoffanteil des o-Xylols am Eingang ist.

$$\sum_i y_i = 1 = y_{o-X,\text{ein}} = y_{\text{CO}_2,\text{TO}} \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon_{o-X} \cdot \dot{n}_{o-X,\text{ein}} = \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{TO}} \quad (7.35)$$

Die Kohlenstoffanteile  $y_{\text{CO}_2}$  und  $y_{\text{CO}}$  lassen sich somit direkt aus den bei konstantem Druck und konstanter Temperatur mit Hilfe der IR-Gasanalytoren gemessenen Volumenteile  $x_{\text{CO}_2}$  und  $x_{\text{CO}}$  bestimmen. Damit ergibt sich  $y_{\text{CO}_x}$  aus:

$$y_{\text{CO}_x} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2} + \dot{n}_{\text{CO}}}{\epsilon_{o-X} \cdot \dot{n}_{o-X,\text{ein}}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_x}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{TO}}} = \frac{x_{\text{CO}_x}}{x_{\text{CO}_2,\text{TO}}} \quad (7.36)$$

## 8 Symbolverzeichnis

$A_K$	$m^2$	Geometrische Oberfläche des Katalysators
$A_R$	$m^2$	Querschnittsfläche des Zuleitungsrohres
$a_O^2$	$N/m^2$	Sauerstoffaktivität
$a_O^{*2}$	$N/m^2$	Phasengrenzaktivität
$c_i$	$mol/m^3$	Konzentration der Komponente i in der Gasphase
$\tilde{c}_i$	$mol/m^3$	Konzentration der Komponente i an der Katalysatoroberfläche
$D$	$m$	Durchmesser der Düse
$D_{eff}$	$m^2/s$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{i,j}$	$m^2/s$	Binärer Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Komponente j
$D_{K,i}$	$m^2/s$	Knudsen-Diffusionskoeffizient
$D_{P,i}$	$m^2/s$	Porendiffusionskoeffizient
$\Delta E$	$V$	Potentialdifferenz
$\Delta E^*$	$V$	Potentialdifferenz im Gleichgewicht
$F$	$A \cdot s / mol$	Faradaykonstante ( 96494 $A \cdot s / mol$ )
$F_{BET}$	$m^2/g$	BET-Oberfläche
$H$	$m$	Abstand zwischen Düse und Prallplatte
$K$	-	Kreislaufverhältnis ( $K = 32$ )
$K_p$	$bar$	Gleichgewichtskonstante
$L$	$m$	Charakteristische Länge
$L_K$	$m$	Charakteristische Diffusionslänge
$M_i$	$g/mol$	Molekulargewicht der Komponente i
$m$	$kg$	Masse
$n$	$mol$	Stoffmenge
$\dot{n}_i$	$mol/s$	Stoffmengenstrom
$\Delta \dot{n}_i$	$mol/(kg \cdot s)$	massenbezogene Umsetzungsgeschwindigkeit der Komponente i
$\Delta \dot{n}_i'$	$mol/(m^2 \cdot s)$	flächenbezogene Umsetzungsgeschwindigkeit der Komponente i
$p_N$	$N/m^2$	Normdruck (1,013 bar)

$p_i$	$\text{N/m}^2$	Partialdruck der Komponente $i$
$\Delta p$	$\text{N/m}^2$	Druckdifferenz
$R$	$\text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$	Allgemeine Gaskonstante ( $8,314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ )
$Re$	-	Reynolds-Zahl
$r$	$\text{m}$	Radius des Düsengebietes
$r_{m,r}$	$\text{mol} / (\text{kg} \cdot \text{s})$	Massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $r$
$r_p$	$\text{m}$	Porenradius
$S_i$	-	Selektivität der Bildung von Komponente $i$
$Sc$	-	Schmidt-Zahl
$Sh$	-	Sherwood-Zahl
$T$	$\text{K}, ^\circ\text{C}$	Temperatur
$T_N$	$\text{K}$	Normtemperatur ( $273,15 \text{ K}$ )
$U_i$	-	Umsatz der Komponente $i$
$u$	$\text{m/s}$	mittlere Leerrohrgeschwindigkeit
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$\dot{V}_N$	$\text{m}^3/\text{s}$	Normvolumenstrom ( $2,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{s}$ )
$\dot{V}_R$	$\text{m}^3/\text{s}$	Reaktorvolumenstrom bei einer Temperatur $T_R$ und einem Druck $p_R$
$Wz$	-	Weisz-Zahl
$x_i$	-	Molenbruch der Komponente $i$
$y_i$	-	Normierte Konzentration der Komponente $i$
 <b><math>b</math></b>	 $\text{m/s}$	 Stofftransportkoeffizient
<b><math>c</math></b>	-	Labyrinthfaktor
<b><math>e</math></b>	-	Porosität
<b><math>e_i</math></b>	-	Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Molekül $i$
<b><math>n</math></b>	$\text{m}^2/\text{s}$	Kinematische Viskosität
<b><math>n_{i,r}</math></b>	-	Stöchiometrischer Faktor der Komponente $i$ in der Reaktion $r$
<b><math>t</math></b>	$\text{s}$	mittlere Verweilzeit
<b><math>y</math></b>	-	Porosität der Schüttung

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Verschiedene Vanadiumoxid-Spezies auf Titanoxid nach /34/ .....	11
Abb. 2-2: Reaktionsnetz für die Oxidation von o-Xylol an V/Ti-Katalysatoren .....	12
Abb. 3-1: Schematischer Verlauf von Sauerstoffaufnahme- und Sauerstoffabgabegeschwindigkeit ( $r_+$ ) und Sauerstoffabgabegeschwindigkeit ( $r_-$ ) als Funktion der Sauerstoffaktivität im Festkörper .....	17
Abb. 3-2: Schematischer Verlauf der Sauerstoffaktivität im Festkörper als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase .....	19
Abb. 3-3: Schematischer Verlauf der Sauerstoffaktivität im Festkörper als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase (Hysterese) .....	20
Abb. 3-4: Schematischer Verlauf der Sauerstoffaktivität im Festkörper als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase (Stabilitätslücke) .....	21
Abb. 3-5: Gebiete der Hauptladungsträger in $Y_2O_3$ -dotiertem $ZrO_2$ als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase /60/ .....	23
Abb. 3-6: Schematischer Aufbau einer Festkörperelektrolytzelle .....	24
Abb. 3-7: Schematischer Aufbau der Festkörperelektrolytzelle im Betriebszustand .....	28
Abb. 4-1: REM-Aufnahme des Katalysators K7Cs2 bei 50.000-facher Vergrößerung .....	34
Abb. 4-2: REM-Aufnahme des Katalysators KSCR1 bei 50.000-facher Vergrößerung .....	34
Abb. 4-3: Röntgendiffraktogramm des Katalysators K7 .....	35
Abb. 4-4: Röntgendiffraktogramm des Katalysators K20 .....	36
Abb. 4-5: Röntgendiffraktogramm des Katalysators KSCR2 .....	37
Abb. 4-6: Röntgendiffraktogramm des bei 550°C zusätzlich kalzinierten Katalysators KSCR1 .....	38
Abb. 4-7: Vergleich von gemessenen und mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechneten Werten der Potentialdifferenz als Funktion der Temperatur im Falle von Gleichgewichtsmessungen am Katalysator K7 .....	39
Abb. 4-8: Anlagenfließbild .....	42
Abb. 4-9: Schematische Darstellung des Spannreaktors .....	43
Abb. 4-10: Schematische Darstellung des Kreislaufsystems mit Bilanzräumen. ....	46
Abb. 5-1: Produktverteilung und Sauerstoffaktivität des Katalysators K7 als Funktion des Sauerstoffmolenbruchs in der Gasphase .....	52
Abb. 5-2: Produktverteilung und Sauerstoffaktivität am Katalysator K7 als Funktion des o-Xylolmolenbruchs .....	54
Abb. 5-3: Selektivität zu PSA als Funktion des o-Xylolumsatzes bei Variation der Katalysatormasse .....	55
Abb. 5-4 : o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase .....	57
Abb. 5-5: Phasendiagramm des Systems Vanadium/Sauerstoff aus /77/ .....	58
Abb. 5-6: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase .....	60
Abb. 5-7: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität .....	61
Abb. 5-8: Schematischer Verlauf von Sauerstoffaufnahme- und Sauerstoffabgabegeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität. Dargestellt für drei verschiedene Zusammensetzungen des Akzeptorsystems (o-Xylol), bei konstanter Temperatur und konstanten Sauerstoffgehalt der Gasphase .....	62



Abb. 5-9: o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des Vanadiumoxidanteils .....	66
Abb. 5-10: Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten als Funktion des o-Xylolmolenbruchs.....	69
Abb. 5-11: Umsatz an o-Xylol, Selektivität zu PSA und Selektivität zu CO <sub>x</sub> als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase.....	70
Abb. 5-12: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität .....	71
Abb. 5-13: o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit Li und Cs dotierten Katalysatoren .....	75
Abb. 5-14: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität für den undotierten und die mit Li und Cs dotierten Katalysatoren .....	77
Abb. 5-15: Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten als Funktion des o-Xylolmolenbruchs.....	78
Abb. 5-16: Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit 2 mol% Li und Cs dotierten Katalysatoren .....	79
Abb. 5-17: o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit Pd, Sn und Bi dotierten Katalysatoren.....	81
Abb. 5-18: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität .....	82
Abb. 5-19: Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten als Funktion des Sauerstoffmolenbruchs.....	83
Abb. 5-20: Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit Pd dotierten Katalysatoren.....	84
Abb. 5-21: Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit Sn und Bi dotierten Katalysatoren.....	85
Abb. 5-22: o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs .....	88
Abb. 5-23: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität .....	90
Abb. 5-24: Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten als Funktion des o-Xylolmolenbruchs.....	91
Abb. 5-25: Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs.....	91
Abb. 5-26: Selektivität zu PSA als Funktion des o-Xylolumsatzes für die SCR-Katalysatoren und den Katalysator K7.....	92
Abb. 5-27: o-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den Katalysator K7 und die VPO-Katalysatoren .....	97
Abb. 5-28: Produktverteilung als Funktion des o-Xylolmolenbruchs für den Katalysator K7 und die VPO-Katalysatoren.....	99
Abb. 5-29: Produktverteilung und Sauerstoffaktivität als Funktion des Sauerstoffmolenbruchs für den Katalysator K7 und die VPO-Katalysatoren.....	100
Abb. 7-1: Phasendiagramm des Vanadiumoxides /6/.....	107
Abb. 7-2: Sprungantwort des Kreislaufsystems .....	109
Abb. 7-3: Schematische Darstellung der aus einer Düse senkrecht angeströmten ebenen Fläche .....	112
Abb. 7-4: Temperaturprogramm des Gaschromatographen .....	122
Abb. 7-5: Beispiel eines Chromatogramms.....	123

## 10 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: In der Literatur vorgeschlagene Reaktionsnetze .....	13
Tab. 4-1: BET-Oberflächen der kalzinierten Aktivkomponenten (alle kalziniert bei 450°C, SCR1 zusätzlich bei 550°C) .....	31
Tab. 5-1: Die verschiedenen Phasen des VPO-Systems .....	95
Tab. 5-2: Eingesetzte VPO-Katalysatoren.....	96
Tab. 7-1: Phasengrenzaktivitäten verschiedener Systeme.....	107
Tab. 7-2: Berechnung der Reynolds-Zahl für die elektrochemische Zelle .....	113
Tab. 7-3: Berechnung des mittleren Stoffübergangskoeffizienten.....	114
Tab. 7-4: Relative Konzentrationsabnahme bei T = 360°C an der Katalysatorelektrode des Katalysators K7 .....	114
Tab. 7-5: Relative Konzentrationsabnahme bei T = 360°C an der Katalysatorelektrode des Katalysators KSCR2 .....	115
Tab. 7-6: Berechnung der Reynolds-Zahl bei Durchströmung der Schüttung .....	116
Tab. 7-7: Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten .....	116
Tab. 7-8: Relative Konzentrationsabnahme bei T = 360 °C an den Katalysatorkugeln des Katalysators K7 .....	116
Tab. 7-9: Relative Konzentrationsabnahme bei T = 360 °C an den Katalysatorkugeln des Katalysators KSCR2 .....	117
Tab. 7-10: Zahlenwerte der Diffusionskoeffizienten .....	119
Tab. 7-11: Weisz-Zahlen zur Überprüfung des inneren Stofftransports am Katalysator K7 ..	120
Tab. 7-12: Weisz-Zahlen zur Überprüfung des inneren Stofftransports am Katalysator KSCR2.....	120
Tab. 7-13: Empirisch ermitteltes Temperaturprogramm zur Präparation der Platinelektrode /5/ .....	121
Tab. 7-14: Empirisch ermitteltes Temperaturprogramm zur Präparation der Katalysatorelektrode und der beschichteten Steatitkugeln /6/.....	121
Tab. 7-15: Retentionszeiten, RMR-Werte und daraus berechnete Korrekturfaktoren mit o- Xylol als Bezugssubstanz .....	124

## 11 Literaturverzeichnis

- /1/ L. Riekert  
*Observation and Quantification of Activity and Selectivity of Solid Catalysts*  
Appl. Catal. **15** (1985) 89
- /2/ R. Schlögl  
*Heterogene Katalyse - immer noch Kunst oder schon Wissenschaft?*  
Angew. Chem. **105** (1993) 402
- /3/ C. Wagner  
*Adsorbed Atomic Species as Intermediates in Heterogeneous Catalysis*  
Adv. Catal. **21** (1970) 323
- /4/ C. Wagner  
*Die Stabilität von Metallen und Metalloxiden als Katalysatoren in H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen und anderen reagierenden Gemischen*  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **74** (1970) 401
- /5/ H.-H. Hildenbrand  
*Potentiometrische Bestimmung der Sauerstoffaktivität in Kupferoxid-Katalysatoren im Betriebszustand*  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (1991)
- /6/ J. Brück  
*In situ Charakterisierung von Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren bei der katalytischen Reduktion von Stickstoffmonoxid*  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (1995)
- /7/ M. Estenfelder  
*In situ-Charakterisierung von oxidischen Katalysatoren bei partiellen Oxidationen*  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (1998)
- /8/ F. Wirth  
*Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*  
Verlag Chemie 1988, Band 18, Kap. Phthalsäure und Derivate, S. 521 ff
- /9/ M.S. Wainwright, T.W. Hoffman  
*The Oxidation of Ortho-xylene on Vanadium Pentoxide Catalysts. II. The Influence of Catalyst Support Material on Product Distribution*  
Can. J. Chem. Eng. **55** (1977) 557
- /10/ J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski  
*The Structure and Redox Properties of Vanadium Oxide Surface Compounds*  
J. Catal. **102** (1986) 52

- /11/ J. Kijenski, A. Baiker, M. Glinski, P. Dollenmeier, A. Wokaun  
*Monolayers and Double Layers of Vanadium Pentoxide on Different Carriers: Preparation, Characterization and Catalytic Activity*  
J. Catal. **101** (1986) 1
- /12/ M. Gasior, I. Gasior, B. Grzybowska  
*o-Xylene Oxidation on the  $V_2O_5$ - $TiO_2$  Oxide System II. ESR studies of the catalyst*  
Appl. Catal. **10** (1984) 101
- /13/ M. Gasior, J. Haber, T. Machej  
*Evolution of  $V_2O_5$ - $TiO_2$  Catalysts in the Course of the Catalytic Reaction*  
Appl. Catal. **33** (1987) 1
- /14/ I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan, C.C. Chersich  
*The interaction of Vanadium Pentoxide with Titania (Anatase) Part 1: Effect on o-xylene oxidation to phthalic anhydride*  
Appl. Catal. **15** (1985) 339
- /15/ G.C. Bond, J.P. Zurita, S. Flamerz  
*Structure and Reactivity of Titania supported Oxides. Part 1: Vanadium Oxide on Titania in the Sub- and Super-Monolayer Regions*  
Appl. Catal. **22** (1986) 361
- /16/ F. Cavani, G. Centi, F. Parrinello, F. Trifiro  
*Preparation Chemistry of V-Ti-O Mixed Oxides. Comparison of Coprecipitation, Grafting and Impregnation Methods*  
in Preparation of Catalysts IV, (1987) 227
- /17/ G.K. Boreskov, A. Ivanov, O.M. Ilyinich, V.G. Ponomareva  
*Influence of alkaline promoters on the selectivity of vanadium catalysts in the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride*  
React. Kinet. Catal. Lett. **3** (1975) 1
- /18/ G.C. Bond, K. Brückmann  
*Selective Oxidation of o-Xylene by Monolayer  $V_2O_5$ - $TiO_2$  Catalysts*  
Faraday Discuss. **72** (1983) 235
- /19/ G.C. Bond, P. König  
*The Vanadium Pentoxide-Titanium Dioxide System*  
J. Catal. **77** (1982) 309
- /20/ G.C. Bond, S. Flamerz Tahir  
*Vanadium Oxide Monolayer Catalysts*  
Appl. Catal. **71** (1991) 1
- /21/ F. Rozeboom, T. Fransen, P. Mars, P.J. Gellings  
*Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. I. Preparation, Characterization and Thermal Stability*  
Z. Anorg. Allg. Chem. **449** (1979) 25

- /22/ F. Rozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.J.H. de Beer, P.J. Gellings  
*Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 3. A Raman Spectroscopic and Temperature Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on Various Supports*  
J. Phys. Chem. **84** (1980) 2783
- /23/ G. Hausinger, H. Schmelz, H. Knözinger  
*Effect of the Method of Preparation on the Properties of Titania-Supported Vanadia Catalysts*  
Appl. Catal. **39** (1988) 267
- /24/ G. Centi, E. Giamello, D. Pinelli, F. Trifiro  
*Surface Structure and Reactivity of V-Ti-O Catalysts prepared by Solid-State Reaction 1. Formation of a V<sup>IV</sup> Interacting Layer*  
J. Catal. **130** (1991) 220
- /25/ R.Y. Saleh, I.E. Wachs, S.S. Chan, C.C. Chersich  
*The interaction of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with TiO<sub>2</sub> (Anatase): Catalyst evolution with calcination temperature and o-xylene oxidation*  
J. Catal. **98** (1986) 102
- /26/ D.J. Cole, C.F. Cullis, D.J. Hucknall  
*Studies of Heterogeneous Oxidation Catalysts. Part 1. The Vanadium(V)Oxide + Titanium(IV)Oxide System*  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **72** (1976) 2185
- /27/ M. del Arco, M.J. Holgado, C. Martin, V. Rives  
*Effect of thermal treatments on the Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Systems*  
J. Catal. **99** (1986) 19
- /28/ I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan, C.C. Chersich  
*Supporting the catalyst*  
Chemtech, **15** (1985) 756
- /29/ M.S. Wainwright, T.W. Hoffman  
*The Oxidation of Ortho-Xylene on Vanadium Pentoxide Catalysts. I. Transient Kinetic Measurements*  
Can. J. Chem. Eng. **55** (1977) 552
- /30/ P. Kripylo, A. Bergmann, M. Helbing  
*Die Charakterisierung katalytisch aktiver Zentren von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren*  
Chem. Techn. **40** (1988) 348
- /31/ R. Haase, U. Illgen, J. Scheve, I.W. Schulz  
*Quick screening method for industrial phthalic anhydride catalysts*  
Appl. Catal. **19** (1985) 13

- /32/ Z.C. Kang, Q.X. Bao  
*A study on the interaction of  $V_2O_5/TiO_2$  (Anatase) by high resolution electron microscopy (HREM)*  
Appl. Catal. **26** (1986) 251
- /33/ K.O. Backhaus, R. Haase, U. Illgen, K. Jancke, J. Richter-Mendau, J. Scheve, I. Schulz, J. Vetter  
*Morphologie und Phasenunterschiede bei  $V_2O_5$  und  $TiO_2$  in Mischoxid Katalysatoren - Ursache und gegenseitige Beeinflussung*  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87** (1983) 680
- /34/ B. Grzybowska-Swierkosz  
*Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons (Review)*  
Appl. Catal. A, **157** (1997) 263
- /35/ D. Vanhove, M. Blanchard  
*Catalytic Oxidation of o-Xylene*  
J. Catal. **36** (1975) 6
- /36/ G.C. Bond  
*What limits the selectivity attainable in the catalysed oxidation of o-xylene to phthalic anhydride (Review)*  
J. Chem. Tech. Biotechnol. **68** (1997), 6
- /37/ A. Neri, F. Capitanio, G. Stefani  
*Catalysts for the preparation of phthalic anhydride*  
U.S. Patent 4,405,505 (1983) to Alusuisse Italia S.p.A
- /38/ I. Wachs, R. Saleh  
*Process for preparing carboxylic anhydride using improved catalysts*  
U.S. Patent 4,582,912 (1986) to EXXON Res & Eng.
- /39/ J. Herten, G.F. Froment  
*Kinetics and Product Distribution in the oxidation of o-Xylene on a Vanadium Pentoxide Catalyst*  
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **7** (1968) 516
- /40/ P.H. Calderbank, A.D. Caldwell  
*Phthalic Anhydride Production by the Catalytic Oxidation of o-Xylene*  
Adv. Chem. Ser. **109** (1972) 38
- /41/ M.G. Nobbenhuis, P. Barnickel, A. Wokaun, A. Baiker  
*Selective Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride over Vanadia/Titania: A Comparative Study of Integral and Recycle Reactor Operation*  
Chem. Eng. Technol. **18** (1995) 17
- /42/ I.F. Boag, D.W. Bacon, J. Downie  
*Analysis of the Reaction Network for the Vanadia-Catalyzed Oxidation of Ortho-Xylene*  
J. Catal. **38** (1975) 375

- /43/ P.H. Calderbank, K. Chandrasekharan, C. Fumagalli  
*The prediction of the performance of packed-bed catalytic reactors in the air-oxidation of o-xylene*  
Chem. Eng. Sci. **32** (1977) 1435
- /44/ D. Li  
*Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid in einem strukturierten Festbettreaktor*  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (1995)
- /45/ P. Mars, D.W. van Krevelen  
*Oxidations carried out by Means of Vanadium Oxide Catalysts*  
Spec. Suppl. Chem. Eng. Sci. **3** (1954) 41
- /46/ P.H. Calderbank  
*Kinetics and Yields in the Catalytic Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts*  
Adv. Chem. Ser. **133** (1974) 646
- /47/ M.F. Hughes, R.T. Adams  
*Kinetics of the Catalytic Vapor Phase Oxidation of Phthalic Anhydride*  
J. Phys. Chem. **64** (1960) 781
- /48/ A.J. van Hengstum, J. Pranger, S.M. van Hengstum-Nilhuis, J.G. van Ommen, P.J. Gellings  
*Infrared Study of the Selective Oxidation of Toluene and o-Xylene on Vanadium Oxide/TiO<sub>2</sub>*  
J. Catal. **101** (1986) 323
- /49/ F.D. Kopinke, G. Creten, G.F. Froment  
*TAP investigations of selective o-xylene oxidation*  
Stud. Surf. Sci. Catal. **72** (1992) 317
- /50/ G. Creten, F.D. Kopinke, G.F. Froment  
*Investigation of the Oxidation of o-Xylene over a Vanadia/Titania Catalyst by means of the TAP Reactor*  
Can. J. Chem. Eng. **75** (5) (1997) 882
- /51/ J.N. Papageorgiou, M.C. Abello, G.F. Froment  
*Kinetic modeling of the catalytic oxidation of o-xylene over an industrial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> (anatase) catalyst*  
Appl. Catal. A, **120** (1994) 17
- /52/ J.N. Papageorgiou, G.F. Froment  
*Phthalic Anhydride Synthesis. Reactor optimization aspects*  
Chem. Engng. Sci., **51** (10) (1996) 2091

- /53/ T. Mongkhonsi, L. Kershenbaum  
*The effect of deactivation of a  $V_2O_5/TiO_2$  (anatase) industrial catalyst on reactor behaviour during the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride*  
Appl. Catal. A, **170** (1998) 33
- /54/ F. Lopez-Isunza, L.S. Kershenbaum  
*The role of reversible changes in catalyst activity in the observed multiple steady states during partial oxidation dynamics*  
Chem. Eng. Sci. **47** (1992) 2817
- /55/ Y.S. Cheng, F. Lopez-Isunza, T. Mongkhonsi, L.S. Kershenbaum  
*Estimation of catalyst activity profiles in fixed-bed reactors with decaying catalysts*  
Appl. Catal. A, **106** (1993) 193
- /56/ C.R. Dias, M.F. Farinha, G.C. Bond  
*Oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts. II. Transient Catalytic Behaviour*  
J. Catal. **157** (1995) 353
- /57/ C.R. Dias, M.F. Farinha, G.C. Bond  
*Oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts. III. Study of organic residue formed on the catalyst surface*  
J. Catal. **162** (1996) 284
- /58/ C.R. Dias, M.F. Farinha, G.C. Bond  
*Oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts. Part 4. Mathematical modelling study and analysis of the reaction network*  
J. Catal. **164** (1996) 276
- /59/ H.-G. Lintz  
*Dissipative Strukturen fester Katalysatoren*  
Chemie in unserer Zeit **26** (1992) 111
- /60/ H. Rickert  
*Electrochemistry of Solids*  
Springer Verlag 1982, S.120
- /61/ P.W. Atkins  
*Physikalische Chemie, 1. Auflage*  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987, S.269
- /62/ E. Häfele  
*Kinetische Untersuchung der Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin bei gleichzeitiger potentiometrischer Messung der Sauerstoffaktivität*  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (1986)
- /63/ G. Reinhardt, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel  
*Electrode Reactions of  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO$ -Electrodes on Stabilized Zirconia with Oxygen and Nitrogen Oxides NO and  $NO_2$*   
Ionics **1**, (1995) 32



- /64/ M. Oerter  
*Katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid durch Ammoniak an Platin bei gleichzeitiger potentiometrischer Bestimmung der Sauerstoffaktivität am Katalysator im Betriebszustand*  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (1994)
- /65/ T. Turek  
*Katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid in einem rotierenden Wärmeübertrager*  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (1992)
- /66/ N.N  
*Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys Vol. 1 and 2*  
Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- /67/ H. Ullmann  
*Keramische Gassensoren*  
Akademie Verlag GmbH, Berlin 1993
- /68/ S.P.S. Badwal, F.T. Ciachi, J.W. Haylock  
*Nernstian behaviour of zirconia oxygen sensors incorporating composite electrodes*  
J. Appl. Electrochem. **18** (1988) 132
- /69/ A. Caneiro, M. Bonnat, J. Fouletier  
*Measurement and regulation of oxygen content in selected gases using solid electrolyte cells. IV. Accurate preparation of CO<sub>2</sub>-CO and H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> mixtures*  
J. Appl. Electrochem. **11** (1981) 83
- /70/ J.E. Anderson, Y.B. Graves  
*The transient response of ZrO<sub>2</sub> oxygen sensors to step changes in gas composition*  
J. Appl. Electrochem. **12** (1982) 335
- /71/ J. Brück, H.-G. Lintz, G. Valentin  
*The low temperature limit of the application of solid electrolyte potentiometry in heterogeneous catalysis*  
Solid State Ionics **112** (1998) 75
- /72/ R.Y. Saleh, I. E. Wachs  
*Reaction network and kinetics of o-xylene oxidation to phthalic anhydride over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (anatase) catalysts*  
Appl. Catal. **31** (1987) 87
- /73/ V. Nikolov, D. Klissurski, A. Anastasov  
*Phthalic anhydride from o-xylene catalysis: science and engineering*  
Catal. Rev.-Sci. Eng. **33** (3&4) (1991) 319
- /74/ M.G. Nobbenhuis, A. Baiker, P. Barnickel, A. Wokaun  
*Titania-supported vanadium oxide catalysts for the selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. Influence of vanadia content on activity and surface species*  
Appl. Catal. A, **85** (1992) 157

- /75/ A.A. Fotiev, V.L. Volkov  
*Equilibria in the Vanadium(V) Oxide-Vanadium(IV) Oxide System*  
Russ. J. Phys. Chem. **45** (1971) 1516
- /76/ A. Block-Bolten, D.R. Sadoway  
*Binary P-T Phase Diagrams*  
Met. Trans. **14B** (1983) 231
- /77/ J. Haber, M. Witko, R. Tokarz  
*Vanadium pentoxide. I. Structures and properties*  
Appl. Catal. A, **157** (1997) 3
- /78/ M. Witko, R. Tokarz, J. Haber  
*Vanadium pentoxide. II. Quantum chemical modeling*  
Appl. Catal. A, **157** (1997) 23
- /79/ M.G. Nobbenhuis, P. Hug, T. Mallat, A. Baiker  
*Promoted vanadia/titania catalysts for o-xylene oxidation: influence of acid-base and redox properties*  
Appl. Catal. A, **108** (1994) 241
- /80/ M. Gasior, I. Gasior, B. Grzybowska  
*o-Xylene Oxidation on the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> Oxide System*  
*I. Dependence of catalytic properties on the modification of TiO<sub>2</sub>*  
Appl. Catal. **10** (1984) 87
- /81/ G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro, D. Ghoussoud, M. Guelton, L. Gengembre  
*Surface Structure and Reactivity of V-Ti-O Catalysts prepared by Solid-State Reaction. 2. Nature of the Active Phase formed during o-xylene Oxidation*  
J. Catal. **130** (1991) 238
- /82/ M. Rusiecka, B. Grzybowska, M. Gasior  
*O-Xylene oxidation on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> oxide system. II. ESR studies of the Catalysts*  
Appl. Catal. **10** (1984), 101
- /83/ G. Busca, E. Giamello  
*Electron Spin Resonance of V(4+) Centers in V-Ti Complex Oxide Powders*  
Mater. Chem. Phys. **25** (1990) 475
- /84/ G. Busca, L. Marchetti, G. Centi, F. Trifiro  
*Surface Characterization of a Grafted Vanadium-Titanium Dioxide Catalyst*  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **81** (1985) 1003
- /85/ C. Wagner, K. Hauffe  
*Untersuchungen über den stationären Zustand von Katalysatoren bei heterogenen Reaktionen I*  
Z. Elektrochemie **44** (1938) 172
- /86/ I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen  
*Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports*  
Appl. Catal. A, **157** (1997) 67

- /87/ G. Deo, I.E. Wachs  
*Effect of Additives on the structure and reactivity of the surface vanadium oxide phase in  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts*  
J. Catal. **146** (1994) 335
- /88/ A.J. van Hengstum, J. Pranger, J.G. van Ommen, P.J. Gellings  
*Influence of phosphorus and potassium impurities on the properties of vanadium oxide supported on  $TiO_2$*   
Appl. Catal. **11** (1984) 317
- /89/ G.C. Bond, S.F. Tahir  
*Influence of phosphorus and potassium additives on the properties of vanadia/titania catalysts*  
Catal. Today, **10** (1991) 393
- /90/ L. Makedonski, N. Nikolov, D. Klissurski, S. Slavov, P. Stefanov  
*Lithium-promoted  $V_2O_5-TiO_2$  catalysts for o-xylene oxidation to phthalic anhydride*  
React. Kin. Catal. Lett. **54**, 2 (1995) 247
- /91/ M. Vassilleva, E. Moroz, S. Dancheva, V. Ushakov, A. Andreev  
*Structure of metal-metal oxide  $Pd-V_2O_5/Al_2O_3$  catalysts for complete oxidation of hydrocarbons*  
Appl. Catal. A, **112** (1994) 141
- /92/ S. Brombacher  
*Bestimmung der Sauerstoffaktivität in dotierten V/Ti-Katalysatoren im Betriebszustand*  
Diplomarbeit, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH) (1994)
- /93/ Y. Zhang-Lin, M. Forriessier, R.P. Sneed, J.C. Volta  
*On the Mechanism of n-Butane Oxidation to Maleic Anhydride on VPO-Catalysts*  
J. Catal. **145** (1994) 256
- /94/ G. Centi, F. Trifiro, J.R. Ebner, V.M. Franchetti  
*Mechanistic Aspects of Maleic Anhydride Synthesis from  $C_4$  Hydrocarbons over Phosphorous Vanadium Oxide*  
Chem. Rev. **88** (1988) 55
- /95/ E. Bordes  
*Nature of Active and Selective Sites in Vanadyl Phyrophosphate Catalysts for Oxidation of n-Butane, Butene and Pentane to Maleic Anhydride*  
Catal. Today, **16** (1993) 27
- /96/ C. Fumagalli, G. Golinelli, G. Mazzoni, M. Messori, G. Stefani, F. Trifiro  
*Facile and not facile reactions for the production of maleic and phthalic anhydrides with vanadium mixed oxides based catalysts*  
Cat. Lett. **21** (1993) 19

- /97/ A. Quast  
*Partielle Oxidation von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen zur Darstellung von Maleinsäureanhydrid und Furan*  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (1999)
- /98/ A. Vejux, P. Courtine  
*Interfacial Reactions between V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> (Anatase): Role of the Structural Properties*  
J. Solid State Chem. **23** (1978) 93
- /99/ I. Barin  
*Thermochemical Data of pure Substances*  
VCH Verlagsgesellschaft mbH 1993, S. 1633 ff
- /100/ E.U. Schlünder  
*Einführung in die Stoffübertragung*  
Vieweg Verlag Braunschweig 1984, Kap. 2
- /101/ H. Martin  
*Heat Exchanger Design Handbook*  
Hemisphere Publishing Corporation 1983, Kap. 2.5.6
- /102/ N.N  
*VDI-Wärmeatlas (6. Auflage)*  
VDI Verlag, Düsseldorf 1991
- /103/ C.N. Satterfield  
*Mass Transfer in Heterogenous Catalysis*  
M.I.T. Press, Massachusetts 1970
- /104/ P.B. Weisz  
*Diffusivity of Porous Particles*  
Z. phys. Chem. N.F. **11** (1957) 1
- /105/ L. Riekert  
*Heterogene Katalyse*  
Skript zur Vorlesung an der Universität Karlsruhe
- /106/ R. Ackman  
*Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Aliphatic Hydrocarbons*  
J. of Gaschromatography **2** (1964) 173
- /107/ E. Leibnitz, H.Struppe  
*Handbuch der Gaschromatographie, S.277 ff*  
Akademie-Verlag, Leipzig, 1984